



Avaliação da Biodegradabilidade de Efluentes Vinícolas

Dulce da Conceição Conde Caeiro

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia do Ambiente – Tecnologias Ambientais

Orientador: Doutora Elizabeth da Costa Neves Fernandes de Almeida Duarte

Co-orientador: Mestre Maria Margarida da Costa Ferreira Correia de Oliveira

Júri

Presidente: Doutor Raul Filipe Xisto Bruno de Sousa

Doutora Elizabeth da Costa Neves Fernandes de Almeida Duarte

Doutora Ana Cristina Ferreira da Cunha Queda

Mestre Maria Margarida da Costa Ferreira Correia de Oliveira

Lisboa, 2008

Agradecimentos

Eu gostaria de começar por agradecer à Professora Doutora Elizabeth Duarte por ter aceitado realizar comigo o presente trabalho e por todo o acompanhamento ao longo da execução de todo o trabalho.

Agradeço também à Eng. Margarida de Oliveira pela co-orientação e por toda a disponibilidade que dispôs para qualquer esclarecimento.

Ao Eng. Jorge agradeço pela ajuda que me deu na realização do teste estatístico e pela disponibilidade para o esclarecimento de dúvidas.

Agradeço também aos Engs Miguel, Alexandre, Domingos e Sra. Lurdes por todo o apoio na execução da parte laboratorial.

À Professora Cristina Queda agradeço pela ajuda que me deu na utilização do programa XLISP-STAT e pela disponibilidade para o esclarecimento de dúvidas.

Às minhas amigas e colegas do Mestrado de Engenharia do Ambiente, Ana Pereira e Soraia Estalagem, um grande obrigado pela convivência durante o curso, pela parceria nos trabalhos de grupo, pela troca de experiências e por todos os momentos compartilhados.

Às minhas colegas Nataliya e Muajibo, obrigada pela companhia durante os trabalhos no laboratório.

Termino agradecendo à minha irmã, Selma, por me ter ajudado na correcção do resumo escrito em inglês.

Resumo

As adegas laboram anualmente grandes quantidades de uva e têm consumos de água muito elevados, resultando na geração de grandes quantidades de efluentes. A actividade vinícola é sazonal, sendo por isso gerados durante um ano efluentes com diferenças significativas em termos de volume e de composição, tendo por isso biodegradabilidade diferente.

Inicialmente, nesta dissertação estudou-se a degradação de um efluente, proveniente da 2ª trasfega, num sistema aeróbio com diferentes volumes de biomassa, onde se obteve eficiências de remoção de CQO_c de cerca de 83%, 78% e 73% para os volumes de 1,25; 10 e 20 ml de biomassa.

Posteriormente, estudou-se a degradação de um efluente sintético no mesmo sistema de tratamento, com volumes de biomassa de 10 e 20 ml, donde se obteve que 10 ml de biomassa era a quantidade ideal (com base na eficiência de remoção de CQO).

O mesmo sistema aeróbio foi aplicado ao efluente sintético para diferentes temperaturas (20, 25 e 30 °C), observando-se que as temperaturas de 25 °C e 30 °C apresentavam maior remoção de CQO (cerca de 93% e 89%, respectivamente) e de fenóis totais (cerca de 72% e 70%, respectivamente). Para as temperaturas estudadas construíram-se as cinéticas de degradação (obtendo-se maior k para temperaturas mais elevadas), verificando-se que para temperaturas mais altas obtém-se maior biodegradabilidade.

Da determinação da relação matemática entre a remoção de CQO e de fenóis totais, verificou-se que as temperaturas de 25 e de 30 °C representavam melhor essa relação, com coeficientes de determinação significativos para $\alpha=0,001$.

Palavras-chave: efluentes vinícolas, polifenóis, biodegradabilidade, tratamento aeróbio

Abstract

The wineries, annually, labor large quantities of grapes and have very high consumption of water, resulting in the generation of large quantities of wastewaters. The winemaking is a seasonal activity, for this reason generates, for a year, wastewaters with significant differences in terms of volume and composition, having different biodegradability.

Initially, in this dissertation was studied the degradation of a wastewater, from the 2nd racking, an aerobic system with different quantities of biomass, where it was obtained efficiencies of removal of COD of around 83%, 78% and 73% for the biomass volumes of the 1,25; 10 and 20 ml.

Later, it was studied the degradation of a synthetic wastewater, in the same treatment system, with volumes of biomass of 10 and 20 ml, where it was found that 10 ml of biomass was the ideal quantity (based on the efficiency of removal of COD).

The same aerobic system was applied, to the synthetic wastewater, to different temperatures (20, 25 e 30 °C), noting that the temperatures of 25 °C and 30 °C had greater removal of COD (about 93% and 89%, respectively) and polyphenols (about 72% and 70%, respectively). For the temperatures studied, was determinate the kinetics of degradation (obtaining higher k to higher temperatures), where it was found that in higher temperatures is obtained more biodegradability.

Determining the mathematical relation between the removal of COD and polyphenols, it was found that the temperatures of 25 and 30 °C represent better this relation, with significant coefficients of determination for $\alpha=0,001$.

Keywords: wineries wastewaters, polyphenols, biodegradability, aerobic treatment

Summary

The wineries frequently discharge their effluents into the wild (leading to serious problems in the environment) or into the municipal sewage system (hindering its operation).

The winemaking is a seasonal activity, which labor high amounts of grapes and has high water consumption, leading to the generation of large quantities of wastewaters. Due to seasonality in terms of volume and pollutant load, this type of effluents become more difficult to treat compared with other effluent produced by other industries. The volume and pollutant load of wastewater depends on several factors, in particular, the technology of winemaking (e.g. production of red, white and special wines), working period (vintage, racking, etc.) and washing operations. For this reason, the effluent produced will be different in terms of composition, and therefore it will have different biodegradability. Therefore, some effluent trained in certain steps (harvest, vinification) will be more difficult degraded than others effluents generated at other times of the year.

When the winery wastewaters without any kind of treatment are discharged into the environment arise several negative effects in soil, ground- or surface water. These effects are not only related to its composition, but also with the variability of flows. The pollution from this type of effluents is due to a number of factors that cause changes in the middle, and that may act alone or in accumulation, such as changes of pH, changes in temperature, change of clarity, introduction of noxious or toxic or introduction of organic load. These effects lead to situations of eutrophication, consumption of oxygen which can provoke the death of aquatic fauna.

The two winery effluents were collected from the Casa Agrícola Quinta da Casa Boa, and were generated in second racking. It used a synthetic sewage, prepared by a dilution of red wine, produced by the same winery, with desionized water, obtaining approximately the same characteristics as the real ones and the same amount of organic matter and pH. These effluents were characterized by determination of various parameters (BOD, COD, pH, content of polyphenols, etc.). The evaluate the biodegradation of each one based on index of biodegradation and construction of the curves of biodegradability from the values of CBO as a graph method of Thomas.

To study the biodegradability of the winery wastewater, it was analyzed the content of the COD and polyphenols along the time for different temperatures. As also determined the efficiencies of removal.

The aerobic treatment system used was a reactor cylindrical glass with a volume of 1 L in a bath. The temperature is controlled through a thermo-accumulator and a thermometer,

which allows the temperature remains as constant as possible during treatment. The ventilation is achieved through a ventilation pump for 15 minutes of 45 in 45 minutes. This system was used for different temperatures (20, 25 and 30 °C).

In treatment system was used sludge generated of an experiment of the biomass growth with synthetic effluent initially inoculated with sludge originating from microbubble aerobic system (MBBA). This would be allow the sludge used in the experiments has the same characteristics, varying only the temperature. In experiments of biomass growing there was the formation of a large amount of sludge to 25 °C with differences in the sedimentability and coloration.

To work with the aerobic system in the better conditions was studied the volume of biomass that allow the greater degradation (based in a removal of CQO).

The effluent initially used contained many lees and suspended solids, which affected the treatment, leading to variations in the levels of COD and polyphenols. It was concluded that to undertake the treatment should apply a pre-treatment that allows the separation of solids from the effluent. Since then, the effluent free of solids in suspension is subject to the full treatment. Then solid waste must be subjected to a treatment or recovery.

The experiments have been developed at different temperatures, which shows that the efficiencies of removal of COD and polyphenols were also different. The temperatures of 25 °C and 30 °C have proved more efficient in removal of CQO (about 93% and 88%, respectively) and polyphenols (about 72% and 70%, respectively). At 20 °C the treatment system was less efficient, however it was noted considerable efficiencies of removal of CQO and polyphenols, about 52% and 45%, respectively.

Even though, this treatment system has a good yield in degradation of the effluent, the final effluent didn't respect the limit established by national legislation. Therefore, the treated effluent must be subject to pre-treatment or a valorization (e.g. in fertirrigation).

The assessment of the biodegradation of wastewater was realized through determination of the kinetic constants, with the value of 0,09, 0,11 and 0,14 to 20, 25 and 30 °C, respectively. With the increase in temperature the kinetic constants also increase, meaning that increase the biodegradation.

One of the purposes of this work is to establish a mathematical relation between the removal of COD and polyphenols. The achievement of this objective it was found that there is a very significant at 25 and 30 °C (R^2 equals 0,9388 and 0,8444, respectively), with significant coefficients of determination for $\alpha=0,001$, but returned to 20 °C is a lower relation (R^2 equal 0,325), with significant coefficient of determination for $\alpha=0,1$.

Índice

	Págs.
Lista de Quadros	vii
Lista de Figuras	x
Lista de Abreviaturas	xi
1. Introdução	1
1.1 Enquadramento e Oportunidade do Tema	1
1.2 Objectivos	2
1.3 Estrutura	3
2. Caracterização do sector vinícola	4
2.1 Nota Introdutória	4
2.2 O Sector Vinícola em Portugal	4
2.3 Processo de produção	6
2.3.1 Produção de vinho tinto	6
2.3.2 Produção de vinho branco	9
2.4 Subprodutos da vinificação	11
3. Problemática Ambiental do Sector Vinícola	13
3.1 Nota Introdutória	13
3.2 Caracterização Geral dos Efluentes Vinícolas	16
3.2.1 Biodegradabilidade das Águas Residuais Vinícolas	18
3.3 Impacte Ambiental das Águas Residuais Vinícolas	20
4. Sistemas de Tratamento	22
4.1 Nota Introdutória	22
4.2 Tratamentos Físicos	22
4.3 Tratamentos Físico-Químicos	23
4.4 Tratamentos Biológicos	25
4.4.1 Sistemas de Tratamento Anaeróbios	27
4.4.2 Sistemas de Tratamento Aeróbios	29
4.4.2.1 Armazenamento arejado	30
4.4.2.2 Lagunagem	30
4.4.2.3 Sistemas de lamas activadas	31
4.5 Tratamento Combinado com Sistema Anaeróbio e Aeróbio	35
4.6 Tratamento Misto	35

	Págs.
5. Materiais e Métodos	37
5.1 Caracterização Geral da Adega	37
5.2 Amostragem	37
5.3 Caracterização das Amostras	38
5.3.1 Identificação das amostras	38
5.3.2 Caracterização analítica das amostras	38
5.3.3 Construção da constante k e L_0	40
5.4 Descrição do Reactor Aeróbio à Escala Laboratorial	41
5.5 Delineamento Experimental	42
5.5.1 Ensaio experimental de crescimento de biomassa, em contínuo	42
5.5.2 Ensaio de biodegradabilidade do efluente vinícola em descontínuo	43
5.6 Análise Estatística	45
6. Resultados e Discussão	46
6.1 Caracterização das Amostras	46
6.1.1 Caracterização dos efluentes líquidos	46
6.1.2 Caracterização da borra	49
6.1.3 Caracterização da biomassa	50
6.2 Ensaio de Crescimento de Biomassa, em contínuo	50
6.3 Ensaio de Biodegradabilidade do efluente vinícola, em descontínuo	51
6.3.1 Ensaio preliminar	51
6.3.2 Optimização da quantidade de biomassa no reactor	53
6.3.3 Optimização da temperatura no reactor	60
6.4 Construção das cinéticas de degradação do efluente	69
6.5 Relação entre CQO e Fenóis totais	71
7. Conclusão	73
7.1 Perspectivas futuras	74
8. Referências Bibliográficas	75
9. Bibliografia <i>On-line</i>	84
Anexo I. Representação gráfica de Thomas construída para os efluentes T_2 , T_2' e S	lxxxv
Anexo II. Evolução das eficiências de remoção de CQO e fenóis totais, ao longo de 15 dias, dos ensaios de optimização da quantidade de biomassa	lxxxvii
Anexo III. Resultados da Análise Estatística	xc

Índice de Quadros

	Págs.
Quadro 2.1 – Informação ambiental das adegas, cuja produção é superior a 1000 hL, que laboraram na campanha de 2004/2005	5
Quadro 3.1 – Caracterização físico-química das águas residuais geradas dentro da mesma adega em diferentes etapas de produção	17
Quadro 3.2 – Razão CBO_5/CQO_t média para os efluentes produzidos em diferentes etapas	19
Quadro 4.1 – Eficiências de remoção de CQO de diversos sistemas de tratamento anaeróbios	27
Quadro 4.2 – Eficiências de remoção de CQO de diversos sistemas de tratamento aeróbios	29
Quadro 5.1 – Identificação das amostras analisadas	38
Quadro 5.2 – Métodos para a determinação dos parâmetros	39
Quadro 5.3 – Características dos ciclos do ensaio de crescimento de biomassa	42
Quadro 5.4 – Cronograma dos ensaios experimentais realizados	44
Quadro 5.5 – Características dos ensaios de biodegradabilidade	45
Quadro 6.1 – Caracterização dos efluentes vinícolas recolhidos e comparação com os VLE	46
Quadro 6.2 – Continuação da Caracterização dos efluentes vinícolas recolhidos e comparação com os VLE	47
Quadro 6.3 – Índice de biodegradabilidade dos efluentes caracterizados	48
Quadro 6.4 – Constante k e L_0 dos efluentes caracterizados	48
Quadro 6.5 – Caracterização da borra extraída do efluente T_2	49
Quadro 6.6 – Caracterização da biomassa utilizada nos ensaios	50
Quadro 6.7 – Evolução do ensaio ao longo de 15 dias com efluente T_{1D} , 1 ml de biomassa A, a 20 °C	52
Quadro 6.8 – Evolução do ensaio ao longo de 15 dias com efluente T_{2D} , 1,25 ml de biomassa A, a 20 °C	54
Quadro 6.9 – Evolução do ensaio ao longo de 15 dias com efluente T_{2D} , 10 ml de biomassa A, a 20 °C	55
Quadro 6.10 – Evolução do ensaio ao longo de 15 dias com efluente T_{2D} , 20 ml de biomassa A, a 20 °C	56
Quadro 6.11 – Teores de CQO_c e de fenóis totais e eficiência de remoção de CQO para os ensaios com diferentes volumes de biomassa A, efluente T_{2D} , a 20 °C	56

Quadro 6.12 – Evolução do ensaio ao longo de 15 dias com efluente S, 10 ml de biomassa A, a 20 °C	58
Quadro 6.13 – Evolução do ensaio ao longo de 15 dias com efluente S, 20 ml de biomassa A, a 20 °C	59
Quadro 6.14 – Composição em CQO e fenóis totais e eficiência de remoção de CQO _c nos ensaios com efluente S e diferentes volumes de biomassa A, a 20 °C	60
Quadro 6.15 – Evolução do ensaio ao longo de 15 dias com efluente S, 10 ml de biomassa B, a 20 °C	61
Quadro 6.16 – Evolução do ensaio ao longo de 15 dias com efluente S, 10 ml de biomassa B, a 25 °C	62
Quadro 6.17 – Evolução do ensaio ao longo de 15 dias com efluente S, 10 ml de biomassa B, a 30 °C	63
Quadro 6.18 – Composição em CQO e fenóis totais e respectivas eficiências de remoção para os ensaios desenvolvidos a diferentes temperaturas	66
Quadro 6.19 – Caracterização dos efluentes tratados com base nos parâmetros referidos no anexo XVIII do Decreto-Lei n.º 236/98	68
Quadro 6.20 – Caracterização dos efluentes tratados de acordo com alguns parâmetros referidos no anexo XVI do Decreto-Lei 236/98, para utilização em rega	69
Quadro 6.21 – Cinéticas de degradação para as diferentes temperaturas	70
Quadro II.1 – Eficiências de remoção de CQO e fenóis totais ao longo de 15 dias, a 20 °C, com efluente T _{1D} , 1 ml de biomassa A	lxxxviii
Quadro II.2 – Eficiência de remoção de CQO ao longo de 15 dias, a 20 °C, com efluente T _{2D} e diferentes volumes de biomassa A	lxxxviii
Quadro III.1 – Efeito médio da interacção efluente S x tempo do ciclo de tratamento sobre as eficiências de remoção de CQO _c e de fenóis totais, para o ensaio com 10 ml de biomassa B, a 20 °C	xc
Quadro III.2 – Efeito médio da interacção efluente S x tempo do ciclo de tratamento sobre as eficiências de remoção de CQO _c e de fenóis totais, para o ensaio com 10 ml de biomassa B, a 25 °C	xc
Quadro III.3 – Efeito médio da interacção efluente S x tempo do ciclo de tratamento sobre as eficiências de remoção de CQO _c e de fenóis totais, para o ensaio com 10 ml de biomassa B, a 30 °C	xcii
Quadro III.4 – Efeito médio da interacção efluente S x tempo do ciclo de tratamento x temperatura sobre cada um dos parâmetros estudados	xciii
Quadro III.5 – Efeito médio da interacção efluente S x tempo do ciclo de tratamento x temperatura sobre as eficiências de remoção de CQO _c e de fenóis totais	xciv

Índice de Figuras

	Págs.
Figura 2.1 – Distribuição do número de adegas e da produção de vinho por distrito.	5
Figura 2.2 – Esquematização do processo de vinificação de vinhos tintos.	8
Figura 2.3 – Esquematização do processo de vinificação de vinhos brancos.	10
Figura 3.1 – Actividades vinícolas ao longo de um ano de laboração.	15
Figura 3.2 – Diagrama de fluxos do processo tecnológico.	16
Figura 5.1 – Esquematização geral do reactor aeróbio à escala laboratorial usado nos ensaios experimentais.	41
Figura 5.2 – Esquematização do ensaio de crescimento de biomassa.	43
Figura 6.1 – Decantação do efluente tratado. Pormenor da biomassa produzida a 25°C.	51
Figura 6.2 – Evolução da CQO e eficiência de remoção de CQO _c ao longo de 15 dias no ensaio preliminar (efluente T _{1D} , 1 ml de biomassa A, a 20 °C).	52
Figura 6.3 – Evolução dos fenóis totais e respectiva eficiência de remoção ao longo de 15 dias no ensaio preliminar (efluente T _{1D} , 1 ml de biomassa A, a 20 °C).	53
Figura 6.4 – Eficiência de remoção de CQO _c para os ensaios com diferentes volumes de biomassa A, efluente T _{2D} , a 20 °C.	57
Figura 6.5 – Comparação da eficiência de remoção de CQO _c para os ensaios com efluente S, volumes de biomassa A de 10 e 20 ml, a 20 °C.	59
Figura 6.6 – Degradação de CQO para as temperaturas: (a) 20°C; (b) 25°C e (c) 30°C.	64
Figura 6.7 – Degradação de fenóis totais para as temperaturas : (a) 20 °C; (b) 25 °C e (c) 30 °C.	65
Figura 6.8 – Comparação da eficiência de remoção de CQO durante 15 dias para as temperaturas de 20, 25 e 30 °C.	66
Figura 6.9 – Comparação da eficiência de remoção de fenóis totais durante 15 dias para as temperaturas de 20, 25 e 30 °C.	67
Figura 6.10 – Relação entre CQO e fenóis totais a 20 °C.	71
Figura 6.11 – Relação entre CQO e fenóis totais a 25 °C.	71
Figura 6.12 – Relação entre CQO e fenóis totais a 30 °C.	72
Figura I.1 – Representação gráfica de Thomas, para o efluente T ₂ .	lxxxvi
Figura I.2 – Representação gráfica de Thomas, para o efluente T ₂ '.	lxxxvi
Figura I.3 – Representação gráfica de Thomas, para o efluente S.	lxxxvi

Lista de Abreviaturas

ABB – Air Bubble Column Reactor
ABC – Active Biological Contactor
AFB – Anaerobic Fluidized Bed Reactor
AFBBR – Anaerobic fluidized Bed Biofilm Reactor
AMBB – Aerobic Microbubble system
ASBR – Anaerobic Sequencing Batch Reactor
 B_{T_2} – Borra separada do efluente T_2
CBO – Carência Bioquímica de Oxigénio (mg.L^{-1})
 CBO_{10} – Carência Bioquímica de Oxigénio ao fim de 5 dias (mg.L^{-1})
 CBO_5 – Carência Bioquímica de Oxigénio ao fim de 10 dias (mg.L^{-1})
 CBO_{28} – Carência Bioquímica de Oxigénio ao fim de 28 dias (mg.L^{-1})
CCDR – Comissão de Coordenação de Desenvolvimento Regional
 CO_2 – Dióxido de carbono
COT – Carbono Orgânico Total
CQO – Carência Química de Oxigénio (mg.L^{-1})
 CQO_c – Carência Química de Oxigénio da amostra centrifugada (mg.L^{-1})
 CQO_b – Carência Química de Oxigénio da amostra bruta (mg.L^{-1})
 CQO_t – Carência Química de Oxigénio total (mg.L^{-1})
CSTD – Continuous Stirred Tank Digester
ENEAPAI – Estratégia Nacional para os Efluentes Agro-Pecuários e Agro-Industriais
ETAR – Estação de Tratamento de Águas Residuais
FBB – Fluidized Bed Bioreactor
FBBR – Fixed Bed Biofilm Reactor
F/M – Relação entre a alimentação (substrato, F) e a massa microbiana (M)
IVV – Instituto da Vinha e do Vinho
JLR – Jet loop reactor
MADRP – Ministério da Agricultura, do Desenvolvimento Rural e das Pescas
MBBR – Moving Bed Biofilm Reactor
MBR – Membrane Biological Reactor
NaOH – Hidróxido de sódio
OIV – Organisation Internationale de la Vigne et du Vin
PBB – Packed-bed Bioreactor
PVPP – Polivinilpolipirrolidona

R^2 – Coeficiente de determinação
RBC – Rotating Biological Contactor
S – Efluente sintético resultante da diluição a 6% do vinho “Quinta da Casaboa”
SAR – Relação de Adsorção de Sódio
SBBR – Sequencing Batch Biofilm Reactor
SBR – Sequencing Batch Reactor
S/S – Sólidos Sedimentáveis (ml S/S.L^{-1})
ST – Sólidos Totais (g.L^{-1})
SVT – Sólidos Voláteis Totais (g.L^{-1})
SNVT – Sólidos Não Voláteis Totais (g.L^{-1})
SST – Sólidos Suspensos Totais (g.L^{-1})
SSVT – Sólidos Suspensos Voláteis Totais (g.L^{-1})
SSNVT – Sólidos Suspensos Não Voláteis Totais (g.L^{-1})
SDT – Sólidos Dissolvidos Totais (g.L^{-1})
SDVT – Sólidos Dissolvidos Voláteis Totais (g.L^{-1})
SDNVT – Sólidos Dissolvidos Não Voláteis Totais (g.L^{-1})
 SO_2 – Dióxido de enxofre
SVI – Sludge Volume Index
 T_1 – Efluente da 1ª trasfega recolhido a 17/10/2008
 T_{1D} – Efluente resultante da diluição a 50% do efluente T_1
 T_2 – Efluente da 2ª trasfega recolhido a 12/2/2008
 T_{2D} – Efluente resultante da diluição do efluente T_2
 T_2' – Efluente da 2ª trasfega recolhido a 13/2/2008
 TiO_2 – Dióxido de titânio
UAF – Up flow Anaerobic Filter
UAFF – Up-flow Anaerobic Fixed-Film reactor
UASB – Up Flow Anaerobic Sludge Blanket
USBF – Up Flow Sludge Blanket Filter
VLE – Valor Limite de Emissão

1. Introdução

1.1 Enquadramento e Oportunidade do Tema

O sector vinícola tem uma grande importância tanto económica como social. As adegas encontram-se distribuídas por todo o país, no entanto é no Oeste (onde a produção é maior) e no Alentejo (onde existem adegas de maior dimensão) que esta actividade se torna mais intensa. Desta actividade resultam alguns subprodutos, que ao não serem dados destinos finais adequados ou não serem aplicados tratamentos poderão provocar impactes ambientais gravosos.

Os efluentes vinícolas representam uma fonte de poluição bastante importante. São essencialmente originados por operações de lavagem, e por este motivo os efluentes apresentam quantidades apreciáveis de matéria orgânica, açúcares, álcoois, polifenóis e substâncias xenobióticas, tais como os detergentes. Sendo a produção de vinho uma actividade sazonal, a carga poluente e volume destes efluentes vai variar muito durante o ano. Este é um dos motivos pelos quais é difícil encontrar o sistema de tratamento mais adequado à realidade de cada adega.

Devido a estes efluentes conterem um elevado teor de matéria orgânica, ao serem descarregados para o meio receptor natural, vão ser degradados pelos microrganismos presentes. A actividade desses microrganismos conduz a um decréscimo da concentração de oxigénio dissolvido, provocando o desequilíbrio da zona de descarga.

Embora os efluentes vinícolas apresentem concentrações de azoto e fósforo relativamente baixas também possuem outros elementos nutritivos (como o carbono) em quantidades consideráveis, que em conjunto contribuem para a eutrofização, ou seja, estes elementos vão promover um grande crescimento de algas que vai impedir a penetração de luz e o consumo de oxigénio dissolvido, podendo levar à morte da fauna e flora aquática.

Para além das duas situações anteriores, os efluentes vinícolas possuem compostos (como os fenóis e substâncias activas dos detergentes) que afectam a sua degradação e aumentam a sua toxicidade.

Tendo consciência da existência destes impactes ambientais há necessidade de desenvolver estratégias e metodologias que permitam a minimização destes impactes. Estratégias como a ENEAPAI representam um grande contributo para a adopção de medidas que conduzam a uma actividade mais protectora do ambiente. A redução do impacto deste sector não deve estar apenas associado ao tratamento de efluentes, mas

também a uma política de uso eficiente da água, uma vez que, a quantidade de água utilizada nas adegas influencia directamente o volume de efluentes gerados.

Quando as adegas estão localizadas em zonas urbanizadas a prática comum é descarregar os seus efluentes no sistema de esgotos municipal. Ao actuar desta forma vão afectar o funcionamento das ETARs municipais, pois estas foram dimensionadas apenas para a recepção de águas residuais domésticas, cuja composição é bastante distinta.

Durante muito tempo, as preocupações ambientais relativas aos efluentes gerados, por parte deste sector, eram nulas ou praticamente inexistentes. Nos últimos anos, devido a uma maior consciencialização e à introdução do princípio do poluidor-pagador, começa a haver uma maior preocupação no tratamento dos efluentes gerados.

Embora comece a surgir a preocupação em tratar os efluentes gerados, o número de adegas que tratam os seus efluentes é ainda bastante reduzido. Dentro deste pequeno grupo de adegas existem algumas em que o sistema de tratamento não é eficiente ou não está convenientemente adaptado às especificidades das adegas. É ainda bastante grande o número de adegas que descarregam para meio receptor natural os efluentes sem qualquer tipo de tratamento e muitas delas sem informação ambiental relativamente às licenças de descarga.

Neste sentido, para além dos objectivos do presente trabalho (enunciados em 1.2) pretende-se que este trabalho represente um contributo para a integração do sector vinícola numa estratégia que permita minimizar os impactes ambientais associados à produção de vinho.

1.2 Objectivos

O principal objectivo da presente dissertação consiste no estudo da degradação do efluente vinícola num sistema de tratamento aeróbio desenvolvido à escala laboratorial.

Este trabalho tem, portanto, como objectivos:

- Conhecer as problemáticas ambientais associadas ao sector vinícola;
- Caracterização de efluentes vinícolas;
- Estudo do potencial de biodegradabilidade do efluente;
- Avaliação da eficiência do tratamento aeróbio quanto à remoção de CQO_c e de fenóis totais;
- Determinação de uma relação matemática entre a remoção de fenóis totais e a remoção de CQO;
- Definição dos destinos finais possíveis para os efluentes tratados por este tratamento;

1.3 Estrutura da Dissertação

A presente dissertação é constituída por 7 capítulos e 3 anexos; os 4 primeiros capítulos resultam de uma revisão bibliográfica e os restantes capítulos são relativos à parte experimental deste trabalho.

O capítulo 1 é dedicado ao enquadramento e oportunidade do tema, referindo-se os objectivos principais e a estrutura do trabalho.

O capítulo 2 baseia-se numa revisão bibliográfica caracterizando a importância do sector vinícola, focalizando a situação em Portugal, descrição dos processos de produção de vinho tinto e vinho branco e caracterização simples dos subprodutos gerados por esta agro-indústria.

O capítulo 3 reporta-se à revisão de conhecimentos no domínio do estudo da problemática ambiental do sector vinícola. Com este capítulo pretende-se identificar situações como o impacto deste tipo de agro-indústria e caracterização geral dos efluentes vinícolas.

O capítulo 4 inclui uma descrição dos principais tipos de tratamento estudados e/ou aplicados aos efluentes vinícolas.

O capítulo 5 é referente ao material e métodos onde é descrita toda a metodologia usada para o desenvolvimento deste trabalho.

No capítulo 6 são apresentados e descritos os resultados referentes à caracterização das amostras (efluentes e borra), ao ensaio do crescimento de biomassa e ao sistema de tratamento aeróbio a diferentes temperaturas (20, 25 e 30 °C). São, também, apresentados os resultados relativamente ao cálculo das cinéticas de degradação e à construção da correlação matemática entre os fenóis totais e a CQO. A análise dos resultados inclui a realização de um teste estatístico e apreciação crítica dos mesmos, abordando-se as principais dificuldades surgidas no desenvolvimento do trabalho experimental.

O capítulo 7 inclui uma síntese das principais conclusões do trabalho, assim como propostas para a continuação dos estudos no domínio da problemática ambiental do sector vinícola.

2. Caracterização do Sector Vinícola

2.1 Nota Introdutória

Segundo a OIV, o sector vinícola tem uma importância económica global muito marcada. No entanto, é nos países da região mediterrânica que este se torna mais significativo (Eusébio, *et al.*, 2004b; Gimeno, *et al.*, 2007).

A produção de vinho geralmente segue metodologias tradicionais. De qualquer modo novas tecnologias têm resultado em mudanças importantes na vinificação durante as últimas décadas. Ao mesmo tempo que adaptam essas mudanças, os produtores têm de responder ao aumento da pressão dos consumidores relativamente à qualidade do produto e das consequências ambientais da vinificação, particularmente com atenção ao uso da água e poluição. (Sheridan, *et al.*, 2005)

2.2 O Sector Vinícola em Portugal

O sector vinícola em Portugal assume um papel importante tanto cultural como económico. A importância deste sector relativamente a aspectos culturais diz respeito à criação de diversos postos de emprego, sendo motivo de fixação das populações em zonas interiores do país e também a este sector estarem associados valores históricos (Despacho n.º 8277/2007). O papel que desempenha na economia é reflexo do contributo deste sector para o produto interno bruto, criação directa de empregos e o desenvolvimento de empresas associadas a este sector (Despacho n.º 8277/2007; Pirra, 2008).

Em 2005, segundo a OIV, Portugal era o 5º maior produtor de vinho na Europa, estando no 11º lugar a nível mundial.

Existem unidades de produção distribuídas por todas as regiões do país. A Figura 2.1 ilustra a distribuição distrital das adegas e respectiva produção total anual.

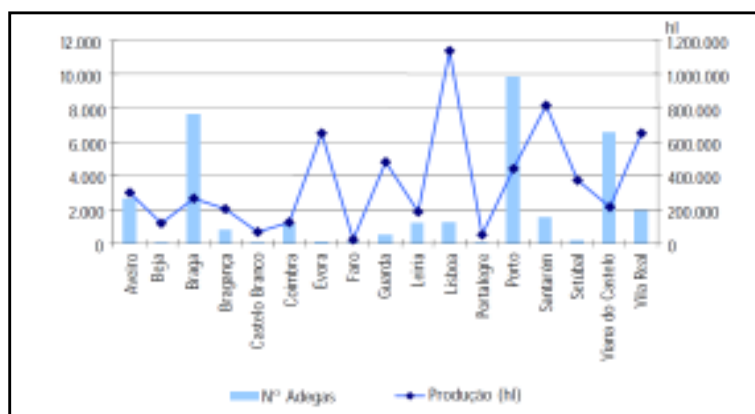


Figura 2.1 – Distribuição do número de adegas e da produção de vinho por distrito (IVV, 2005).

Com base no gráfico anterior é visível que é na região Oeste que se encontram as maiores produções, e as adegas de maior dimensão encontram-se no Alentejo.

Segundo o IVV, em Portugal a produção média anual de vinho aproxima-se de 7 milhões de hectolitros, correspondendo à laboração de, aproximadamente, 10 milhões de toneladas de uvas (Despacho n.º 8277/2007). Perante esta dimensão, é de esperar que esta actividade produza volumes significativos em subprodutos e efluentes.

Este sector está sujeito não apenas a pressões relacionadas com questões de segurança alimentar, como também com questões ambientais (Knowles e Hill, 2001).

Segundo o que é descrito no Despacho n.º 8277/2007, do total de unidades com produção superior a 1000 hL identificadas pelas CCDR como tendo informação ambiental (79 unidades) apenas 42% possuem informação sobre as licenças de descarga das águas residuais na linha de água, correspondendo apenas a 7% das unidades que laboraram na campanha de 2004/2005. Da mesma fonte obteve-se a informação que cerca de 32% das 79 unidades identificadas pelas CCDR têm ligação ao colector municipal, correspondendo a 5% das unidades que laboraram na campanha de 2004/2005 (ver Quadro 2.1).

Quadro 2.1 – Informação ambiental das adegas, cuja produção é superior a 1000 hL, que laboraram na campanha de 2004/2005 (Despacho n.º 8277/2007)

CCDR	Adegas				
	Unidades Licenciadas (Fonte: MADRP)		Informação Ambiental (Fonte: CCDR)		
	N.º Unidades	Vinho Produzido (hL/campanha)	N.º Unidades	% Face ao total	Vinho Produzido (hL/campanha)
Norte	153	1.658.600	39	25%	789.400
Centro	66	1.081.000	13	20%	278.550
LVT	193	2.140.550	13	7%	500.150
Alentejo	61	802.390	13	21%	590.350
Algarve	2	19.400	1	50%	34.000
TOTAL	475	5.701.940	79	17%	2.174.050

Com base em dados fornecidos pelo Despacho n.º 8277/2007, as adegas contribuem com cerca de 3,66% do CBO₅, 0,35% de azoto e 0,19% de fósforo para a poluição do ambiente. Embora, não seja o sector mais poluente, a sua influência na perda de qualidade do ambiente é considerada importante.

2.3 Processo de Produção

Dependendo do tipo de vinho que se pretende produzir o processo de vinificação vai ser diferente, existindo, no entanto, etapas comuns entre diferentes tipos de vinho.

Seja qual for o tipo de vinho, o processo de vinificação inicia-se com a **vindima**. Em seguida é necessário proceder ao transporte para o local de laboração. No transporte devem ser tomadas todas as precauções para garantir que as uvas cheguem intactas, pois caso estas sejam amassadas ou pisadas a fermentação vai ocorrer precocemente.

Chegada a uva à adega (**recepção das uvas**), as uvas são descarregadas para o tégão de recepção e recebem um tratamento com dióxido de enxofre, cuja função é evitar a rápida oxidação das uvas.

Posteriormente, as uvas seguem para o esmagador, onde ocorre o **esmagamento** e o **desengace**. O esmagamento consiste em romper as películas dos bagos de uva, para que a polpa e o sumo se libertem.

O desengace consiste na extracção dos engaços (constituídos pelos pedúnculos dos cachos das uvas). No interior do equipamento existe um tambor giratório perfurado. Os buracos no tambor permitem que o sumo e as películas das uvas passem, mas que os galhos fiquem retidos dentro do tambor. As uvas esmagadas e o sumo constituem o mosto.

O processo a desenvolver em seguida é dependente do tipo de uva. A uva tinta deve ser enviada directamente para os tanques de fermentação. As uvas brancas são direccionadas para uma prensa, onde o sumo é separado da película, já que o vinho branco é produzido pela fermentação de uvas sem as películas (Pato, 1988; Peynaud, 1982; <http://www.infovini.com/pagina.php?codPagina=23>).

2.3.1 Produção de vinho tinto

Em relação à produção de vinho tinto (ver Figura 2.2), após realizada a operação de desengace, o mosto é conduzido para cubas de fermentação. Nesses tanques o mosto fermenta em contacto com as partes sólidas dos cachos (grainhas, películas, por vezes até engaços). Esta etapa engloba 2 processos: a **fermentação alcoólica** e **maceração**. A fermentação alcoólica corresponde à degradação do açúcar do mosto (glucose e frutose)

por acção de leveduras com formação de álcool etílico e anidrido carbónico, como produtos principais, formando-se também outros produtos secundários (como, ácido acético, ácido succínico, etc.) em teores mais baixos. A operação de maceração consiste em deixar as películas, durante um determinado período de tempo, em contacto directo com o mosto, dado que a maioria das uvas tintas possuem a cor na película. A película cede ao líquido taninos e antocianas, que são elementos responsáveis pela cor (Duarte, J. M., 2006; Delteil, 2006). As partes sólidas do mosto sobem à superfície por acção do dióxido de carbono. Para melhorar a maceração, favorecendo o contacto entre o mosto e as películas, utiliza-se o procedimento designado por **remontagem**, através de uma bomba que transporta o líquido que se encontra na parte inferior até à parte superior. Esta dura até obter-se a intensidade de cor desejada (Pato, 1988; Peynaud, 1982; http://www.enq.ufsc.br/labs/probio/disc_eng_bioq/trabalhos_pos2004/vinho_cerveja/processo_vinho_tinto.html).

No fim da fermentação procede-se à trasfega (**1ª trasfega**) do mosto fermentado das cubas de fermentação para as cubas de decantação. Deste procedimento resultam as borras (constituídas por resíduos de uva, leveduras, etc.), “vinho de gota”, bagaço e água residual (Didelet, 1980; Pato, 1988; Peynaud, 1982).

O bagaço é sujeito a um processo de **esgotamento**, obtendo-se “vinho de esgotamento” (que é misturado com “vinho de gota”) e bagaço esgotado. Seguindo-se a **prensagem** do bagaço esgotado. Comparando com a laboração do vinho branco esta etapa é mais tardia, porque é necessário conferir cor e outras propriedades ao mosto. Da prensagem resultam dois subprodutos o “vinho de prensa” e o bagaço prensado (Pato, 1988; Peynaud, 1982; Santos, 1986; http://www.enq.ufsc.br/labs/probio/disc_eng_bioq/trabalhos_pos2004/vinho_cerveja/processo_vinho_tinto.html). O “vinho de prensa” pode ser misturado com o “vinho de gota” desde que não comprometa a qualidade do produto final (Didelet, 1980).

O vinho mosto é sujeito a **fermentação maloláctica**, onde ocorre a transformação de ácido málico em ácido láctico, isto vai fazer com que o vinho perca alguma da sua acidez. Esta etapa nem sempre ocorre, passando assim para os processos descritos em seguida (Duarte, J. M., 2006).

Terminada a fermentação maloláctica realiza-se a 2ª trasfega. Após a 2ª trasfega sucedem-se processos de **conservação, estabilização e acabamento**. Nesta etapa é feita a adição de SO₂. Posteriormente, os vinhos são sujeitos a um processo de colagem, que é um dos processos de clarificação dos vinhos, cuja função é a remoção de compostos fenólicos (como as proantocianidinas). Este processo está também associado à redução da adstringência e do amargo e correcções da cor. A colagem pode ser feita pela adição de colas (proteicas, minerais ou de síntese), como por exemplo, o PVPP

(Polivinilpolipirrolidona), poliamida, gelatina, caseína e albuminas (Ricardo-da-Silva, *et al.*, 2003).

Seguidamente o vinho é submetido a uma filtração que tem como objectivo a clarificação final e prevenir a formação de depósitos no interior das garrafas (Ricardo-da-Silva, *et al.*, 2003). Desta fase resultam águas residuais e borras (contendo resíduos do vinho e das colas).

Depois é realizada a 3ª trasfega, e de seguida é procede-se ao engarrafamento. A fase de engarrafamento é uma fase complexa constituída por uma série de operações de higiene e logística. Esta fase pressupõe uma prévia lotação, análise e filtração do vinho a engarrafar, lavagem e desinfecção da cuba de enchimento e a lavagem das garrafas (Brito, *et al.*, 1996; Pato, 1988; Peynaud, 1982; http://www.enq.ufsc.br/labs/probio/disc_eng_bio/trabalhos_pos2004/vinho_cerveja/processo_vinho_tinto.html).

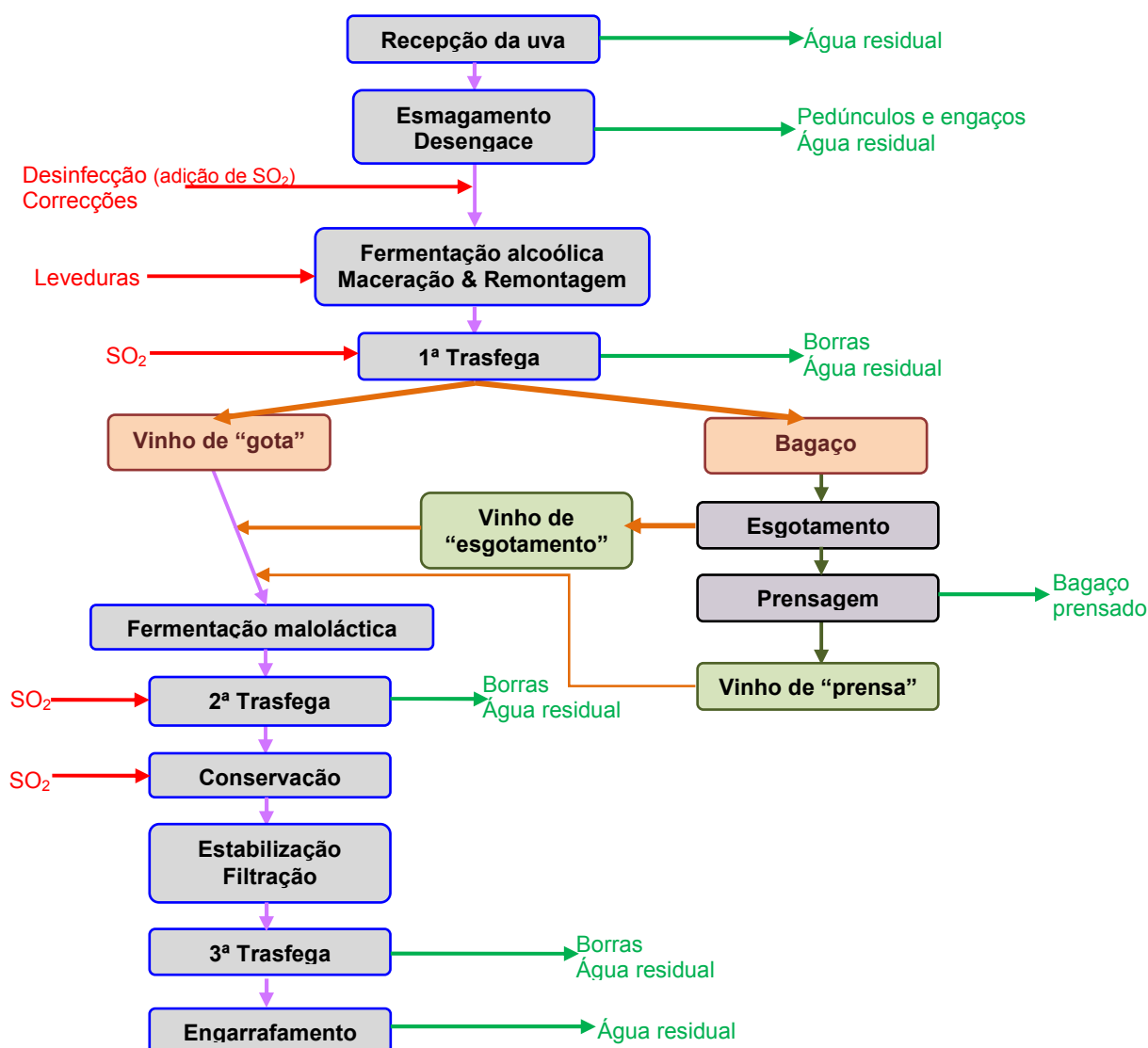


Figura 2.2 – Esquematização do processo de vinificação de vinhos tintos (Adaptado de: Brito, *et al.*, 1996; Pato, 1988; Peynaud, 1982; Santos, 1986).

2.3.2 Produção de vinho branco

Na produção de vinho branco (ver figura 2.3), em comparação com a produção de vinho tinto, não é realizada a operação de desengace, por duas razões: a primeira razão está relacionada com o facto de a prensagem dificultar a separação do mosto, a segunda razão refere-se ao facto dos engaços conferirem aos bagaços uma certa elasticidade e assegurarem a drenagem do sumo (Peynaud, 1982).

Após terminada a operação de esmagamento, realiza-se o processo de **esgotamento**. O esgotamento é uma operação difícil, e tem como objectivo separar o sumo liberto pelo esmagamento (Peynaud, 1982).

Terminado o processo anterior, realiza-se a **prensagem**. A prensagem tem como finalidade extrair o mosto pela pressão exercida sobre a uva esmagada e esgotada, obtendo-se a secagem do bagaço. A extracção deve ser limitada ao sumo doce dos vacúolos, excluindo os sumos vegetais das películas, das grainhas e dos engaços (Didelet, 1980; Peynaud, 1982).

Segue-se a **defecação** do mosto, que consiste numa clarificação, espontânea ou provocada, visando a separação dos detritos vegetais e outras impurezas susceptíveis de transmitir maus sabores. Nesta etapa há ainda a adição de sulfuroso (Peynaud, 1982).

O mosto limpo segue para os tanques de **fermentação**, esta fase ocorrerá de forma lenta e gradual. Com o decorrer da fermentação a temperatura vai aumentando, e para isso são necessários sistemas de refrigeração (Pato, 1988; Peynaud, 1982; http://www.enq.ufsc.br/labs/probio/disc_eng_bioq/trabalhos_pos2004/vinho_cerveja/processo_vinho_branco.html).

Depois da fermentação alcoólica realiza-se a **1ª trasfega**, neste tipo de vinhos a fermentação maloláctica não é obrigatória, podendo passar o vinho para os processos de estabilização e acabamento (Peynaud, 1982).

No caso de ser realizada **fermentação maloláctica**, é necessário adicionar bactérias lácticas, procedimento que não é necessário adoptar na vinificação de vinhos tintos (Pato, 1988; Peynaud, 1982).

Terminada essa etapa, procede-se à **2ª trasfega**. Realiza-se, então, a operação de sulfitação, onde se introduz uma pequena dose de dióxido de enxofre.

Segue-se a clarificação, onde são eliminadas todas as impurezas em suspensão do vinho e o torna límpido. A clarificação pode ser feita através de duas técnicas: a colagem e a filtração. Na colagem adiciona-se ao vinho um produto clarificante, como por exemplo: gelatina, bentonite (argila), entre outros. O produto coagula e forma partículas que sedimentam. Estas partículas atraem e arrastam as impurezas (Pato, 1988; Peynaud, 1982).

Na filtração o vinho passa por um filtro e as partículas e impurezas em suspensão ficam retidas no filtro.

Terminada esta etapa, pode iniciar-se o processo de **engarrafamento** (Brito, *et al.*, 1996; Pato, 1988; Peynaud, 1982).

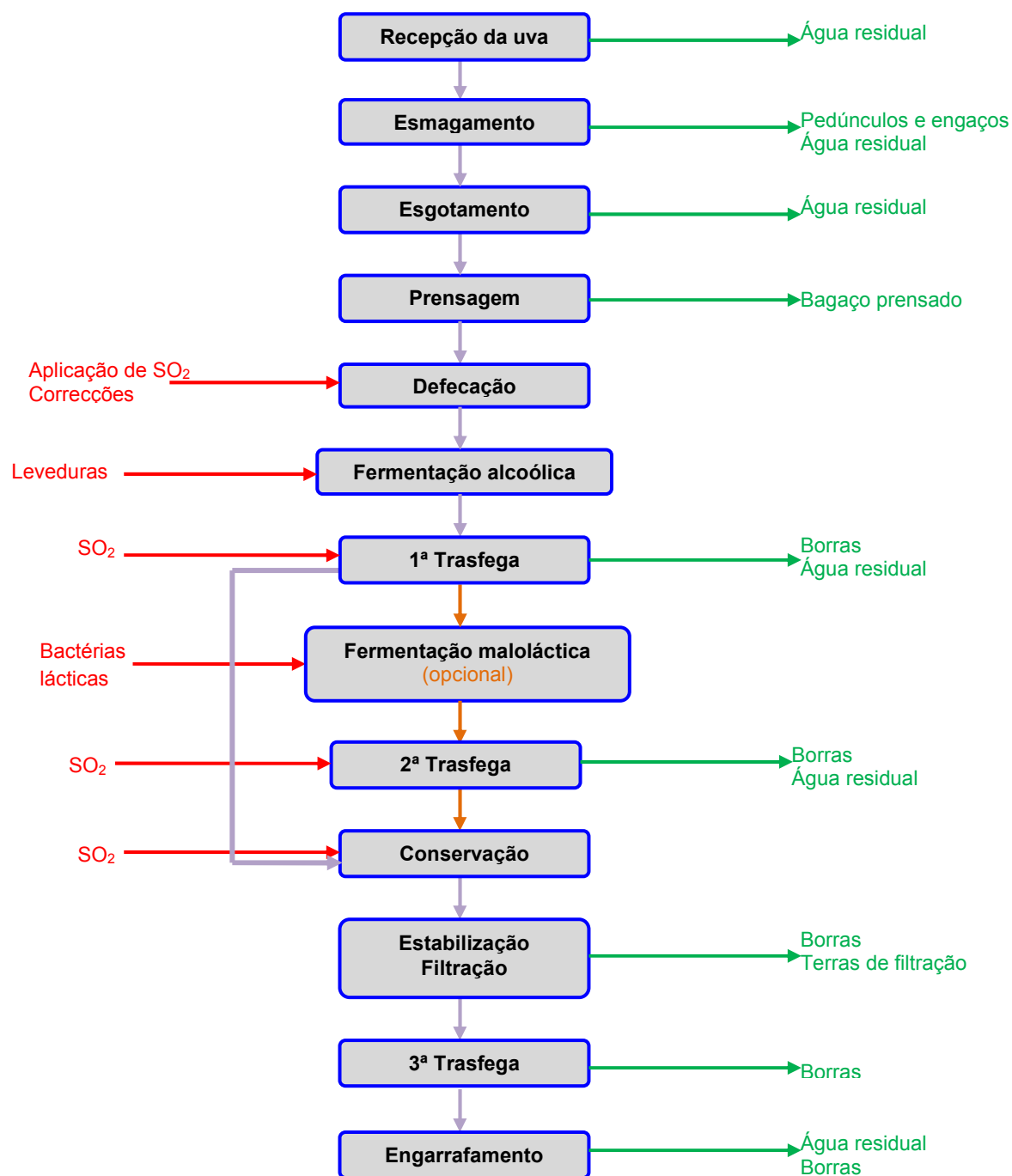


Figura 2.3 – Esquematização do processo de vinificação de vinhos brancos (Adaptado de: Brito, *et al.*, 1996; Pato, 1988; Peynaud, 1982; http://www.enq.ufsc.br/labs/probio/disc_eng_bioq/trabalhos_pos2004/vinho_cerveja/processo_vinho_branco.html).

2.4 Subprodutos da Vinificação

A indústria vinícola para além das águas residuais produz três subprodutos principais: o bagaço, as borras e o sarro. Estes subprodutos têm associado um valor económico dada a possibilidade da sua reutilização.

O bagaço é resultante da prensagem das “massas vínicas”, sendo constituído pelas partes sólidas das uvas e pelo mosto que as embebe (Santos, 1982; Silva, 2003). De acordo com o Regulamento (CE) 1493/99, o bagaço, é o resíduo da prensagem das uvas frescas, fermentado ou não.

Existem fundamentalmente três tipos de bagaços:

- Bagaço doce ou fresco – resultante da prensagem de uvas brancas. Não sofreu qualquer fermentação.
- Bagaço tinto ou fermentado – resultante da prensagem das massas tintas após a fermentação.
- Bagaço cozido – bagaço que já sofreu fermentação e destilação.

O bagaço é constituído pelos engaços (pedúnculos das uvas) e folhelhos (composto essencialmente pelas películas e pequenos fragmentos de engaço) (Silva, 2003).

Tradicionalmente, os bagaços são aproveitados para: fabrico de água-pé para consumo directo; fabrico de aguardente bagaceira; fabrico de aguardente vínica a partir da água-pé; e esporadicamente como fertilizante (Santos, 1982).

A quantidade de bagaço produzida varia com as castas, o estado sanitário das uvas, processo tecnológico usado e intensidade da prensagem, no entanto, em termos médios, pode dizer-se que na produção de vinho branco, por 100 kg de uva processada, geram-se entre 13 a 15 kg de bagaço. No caso de vinhos tintos, para a mesma quantidade de uva processada, produz-se entre 10 a 12 kg de bagaço (Santos, 1982).

O Regulamento (CE) 1493/99 define borra como o resíduo que fica depositado nos recipientes que contenham o vinho após a fermentação, ou aquando do armazenamento, ou após tratamento autorizado, bem como o resíduo obtido pela filtração e/ou pela centrifugação deste produto. São também considerados borras de vinho os resíduos que ficam depositados nos recipientes que contenham mostos de uvas (Silva, 2003).

Uma quantidade de 140 kg de uvas produz, aproximadamente, 1 hL de vinho, dando 5,5 kg de borras líquidas com 4,5% de álcool (Silva, 2003).

As borras líquidas podem ser aproveitadas por processos de filtração, centrifugação e destilação, para a obtenção de álcool vínico, ácido tartárico, leveduras para alimentação animal e matéria corante (Santos, 1982).

A destilação permite a obtenção de álcool vínico e de tartarato de cálcio. A recuperação destes produtos vai permitir uma redução da carga poluente dos efluentes vinícolas, mas também das indústrias que trabalhem com subprodutos vinícolas (Santos, 1982).

Algumas adegas procedem à compostagem das borras, no entanto estas também podem ser separadas e encaminhadas para uma unidade industrial de recuperação de tartarato (Walsdorff e Kraayenburg, 2004).

Os sarros correspondem aos resíduos deixados pelos vinhos nas paredes dos recipientes que os contêm, formando um revestimento bastante duro (Silva, 2003).

O sarro é um outro subproduto vinícola valorizado devido ao seu teor em ácido tartárico. O sarro é formado pela precipitação de vários compostos. O tártaro bruto, elemento valorizante dos sarros, é composto por bitartarato de potássio (o mais predominante), tartarato de cálcio e substâncias diversas.

Regra geral, 1000 L de vinho cede 4 kg de sarro, correspondendo, aproximadamente, a 2,5 kg de tártaro bruto. Esta proporção varia consoante o tipo de casta, tecnologia da vinificação, a composição do vinho, e até mesmo certas doenças que o atacam (Pato, 1988).

A vinificação conduz à geração de grandes quantidades de resíduos sólidos (aproximadamente 5 a 9 milhões de toneladas por ano a nível mundial), aumentando consideravelmente a carga poluente (elevada concentração de substâncias orgânicas como açúcares, polifenóis, etc.) com efeitos prejudiciais na flora e fauna das zonas de descarga. Portanto, não só as águas residuais devem ser sujeitas a um tratamento, os resíduos sólidos devem também ser sujeitos a tratamentos e a valorização que minimizem os problemas ambientais que lhes estão associados (Knowles e Hill, 2001; Lafka, *et al.*, 2007; Walsdorff e Kraayenburg, 2004).

Este pequeno subcapítulo tem o objectivo de mostrar que os problemas ambientais desta agro-indústria não estão apenas associados aos efluentes, mas também aos seus subprodutos, não devendo, portanto, ser subestimados.

3. Problemática Ambiental do Sector Vinícola

3.1 Nota Introdutória

Durante muito tempo grande parte das adegas era de pequena dimensão, e embora gerassem efluentes bastante poluentes, o facto de estarem bem distribuídas e da produção ser menor originavam pequenos focos de poluição muito dispersa. No entanto, nas últimas décadas observou-se o desaparecimento de um grande número de pequenos produtores e o aumento da produção em grandes adegas, frequentemente cooperativas, traduzindo-se num aumento exponencial do impacte desta actividade sobre o meio ambiente onde se encontram (Petrucchioli, *et al.*, 2000; Pirra e Bianchi, 2007).

As adegas, por muitos anos, preocuparam-se apenas com aspectos enológicos e higiénicos, factores relevantes para a qualidade dos vinhos. Ao seguir este comportamento negligenciaram aspectos ambientais, contribuindo assim para a poluição de rios. Actualmente, fruto do aumento das preocupações ambientais e da introdução do princípio do poluidor-pagador, algumas adegas começaram a adoptar sistemas de tratamento (embora com algumas falhas) e a projectarem-se novas adegas com sistemas de tratamento já incorporados (Cuenca, *et al.*, 2004; Pirra e Bianchi, 2007). A ISO 14001 pode também ser usada pelos responsáveis das adegas de forma a melhorar o desempenho da adega, em termos ambientais (Knowles e Hill, 2001).

De uma forma geral, a indústria vinícola gera anualmente grandes volumes de efluentes, resultantes de várias operações de lavagem durante as várias etapas da vinificação, bem como das lavagens das instalações (Agustina, *et al.*, 2008; Mosteo, *et al.*, 2006; Petruccioli, *et al.*, 2000). Além disso, os efluentes gerados por estas indústrias são mais difíceis de tratar do que outros efluentes originários de outras unidades de processamento de alimentos. Tal facto deve-se: à sua composição, elevada carga orgânica, variabilidade sazonal (de carga poluente e volume) e acidez (Artiga, *et al.*, 2007; Brucculeri, *et al.*, 2005; Eusébio, *et al.*, 2004b; Fumi, *et al.*, 1995; Gimeno, *et al.*, 2007; Mosteo, *et al.*, 2006; Rodrigues, *et al.*, 2004).

O processo de vinificação pode ser dividido em dois períodos principais: a vindima e pós-vindima. Durante o período da vindima, cuja duração é de poucas semanas, são gerados grandes fluxos de água residual com elevada carga orgânica. Pelo contrário, no período pós-vindima (conjunto das actividades de estabilização, filtração, maturação, conservação e engarrafamento) os fluxos e carga das águas residuais são mais baixos (Agustina, *et al.*, 2008; Artiga, *et al.*, 2007; Chamy, *et al.*, 2004; Fíguls, *et al.*, 2004).

Existem outros problemas originados pelas adegas que não estão ligados à poluição de rios, mas também à afectação do funcionamento de ETARs municipais. Isto, porque alguns efluentes vinícolas podem ser descarregados para o sistema de esgotos municipal. Como os efluentes domésticos são menos poluentes e têm diferentes características comparativamente aos vinícolas, os tratamentos deixam de ser eficientes, pois estes foram projectados apenas para a recepção de águas residuais domésticas (Beck, *et al.*, 2005; Pirra e Bianchi, 2007).

O sector vitivinícola, à semelhança de outros sectores, deve minimizar o seu impacte ambiental actuando da seguinte forma: adaptação das tecnologias aos constrangimentos ambientais (nomeadamente, redução dos consumos de água e diminuição da quantidade de efluentes) e implementação de sistemas de tratamento de efluentes eficientes, adaptados às especificidades das adegas portuguesas, por exemplo, à sua pequena a média dimensão e ausência de mão-de-obra especializada (Pirra e Bianchi, 2007).

A implementação de medidas internas na adega que assentem numa melhoria da eficiência de uso da água são de grande importância, uma vez que permitem minimizar o consumo de água, ao mesmo tempo que se reduz a produção de águas residuais. Uma vez gerando menor volume de efluentes, reduz-se o volume líquido a tratar, logo os custos da instalação e operação da unidade de tratamento são mais baixos (Chamy, *et al.*, 2004; Duarte, *et al.*, 2004a; Oliver, *et al.*, 2008; Walsdorff e Kraayenburg, 2004).

Antes de tomar qualquer decisão acerca do sistema de tratamento a adoptar deve-se passar por algumas etapas. Primeiro, deve-se analisar todo o processo de produção de vinho, bem como todas as actividades que lhe estão associadas (como por exemplo, a vindima, engarrafamento). Desta forma, conseguir-se-á um sistema específico para cada adega. Numa outra fase deve proceder-se à avaliação da carga orgânica e a composição inorgânica dos efluentes gerados. Esta avaliação consistirá na determinação de parâmetros específicos, como o pH, a condutividade eléctrica, oxigénio dissolvido, carência química de oxigénio, carência bioquímica de oxigénio, fósforo total, sólidos totais, etc. (Chamy, *et al.*, 2004; Duarte e Martins, 2006; Duarte, 1998).

Apesar do que foi referido anteriormente, é preciso ter em atenção que a actividade vinícola é sazonal (ver figura 3.1), sendo assim esta é caracterizada por diferentes actividades (vindima, trasfega, clarificação, etc.) ao longo do ano, em que cada uma produz efluentes com características qualitativas e quantitativas diferentes, variando consoante a região, a tecnologia utilizada (tipo de vinho produzido, os equipamentos usados), o consumo de água, a quantidade de vinho produzido, as castas, variações nas campanhas (afectadas por condições climáticas) e a dimensão da instalação (Artiga, *et al.*, 2007; Artiga, *et al.*, 2005; Beck, *et al.*, 2005; Duarte e Martins, 2006; Duarte, *et al.*, 1998; Duarte, *et al.*, 2004a; Duarte, *et al.*, 2004b; Gimeno, *et al.*, 2007; Keyser, *et al.*, 2003; Lucas, *et al.*, 2008; Pirra e

Bianchi, 2007; Pirra, *et al.*, 2004; Rodrigues, *et al.*, 2006; Rodrigues, *et al.*, 2004; www.airoflo.com/reports/hess_paper.pdf).

	Jan.	Fev.	Mar.	Abr.	Mai.	Jun.	Jul.	Ago.	Set.	Out.	Nov.	Dez.
Vindima												
1ª trasfega												
2ª trasfega												
3ª trasfega												
Filtração												
Engarraçamento												

Figura 3.1 – Actividades vinícolas ao longo de um ano de laboração (Duarte e Martins, 2006).

De acordo com Duarte, *et al.* (1998), o período correspondente à vindima é o que envolve a produção de maior volume de efluentes, tendo observado para uma determinada adega que durante a vindima era gerado um fluxo médio diário duas vezes superior ao da primeira trasfega.

A maior poluição orgânica é no período da vindima, período em que é gerado 2/3 do volume anual de água residual. No período compreendido entre Janeiro e inícios de Agosto a água residual tem carga mais baixa, devido a operações de lavagem de equipamento específico (como por exemplo, filtros). Estes efluentes possuem compostos inorgânicos em suspensão, como a bentonite ou terras de filtração, para que a matéria orgânica fique retida (Fernandéz, *et al.*, 2007).

O mesmo foi observado por Artiga, *et al.* (2007), tendo sido registado fluxos médios de $4,6 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ (com picos de $24 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$) para o período da vindima e fluxos de $1,4 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ para o período de pós-vindima.

A poluição orgânica é muito dependente do tipo de actividade para cada fase de produção: $0,29 \text{ kg CQO/hL}$ vinho (vindima), $0,02 \text{ kg CQO/hL}$ vinho (vinificação), $0,06 \text{ kg CQO/hL}$ vinho (estabilização) e $0,05 \text{ kg CQO/hL}$ vinho (engarraçamento) (Fernandéz, *et al.*, 2007).

Após o conhecimento da composição química das águas residuais deve-se proceder à medição e ao registo dos diferentes fluxos de usos de água e de geração de efluentes nos diferentes processos unitários, através da instalação de contadores. As diferentes correntes de águas residuais geradas devem ser segredadas e quantificadas de forma a realizar-se uma avaliação o mais rigorosa possível, quer no que se refere à sua carga poluente, quer no nível de tratamento adequado ao seu destino final, nomeadamente, colector municipal, rega, meio receptor natural ou valorização (Chamy, *et al.*, 2004; Duarte e Martins, 2006).

A construção de um diagrama (como o apresentado na figura 3.2) pode ajudar na realização de balanços de massa e energia para as diferentes etapas constituintes do

processo de produção, de forma a facilitar a quantificação dos consumos e da geração de efluentes e resíduos (Duarte e Martins, 2006; Duarte, *et al.*, 1998; Duarte, *et al.*, 2004).

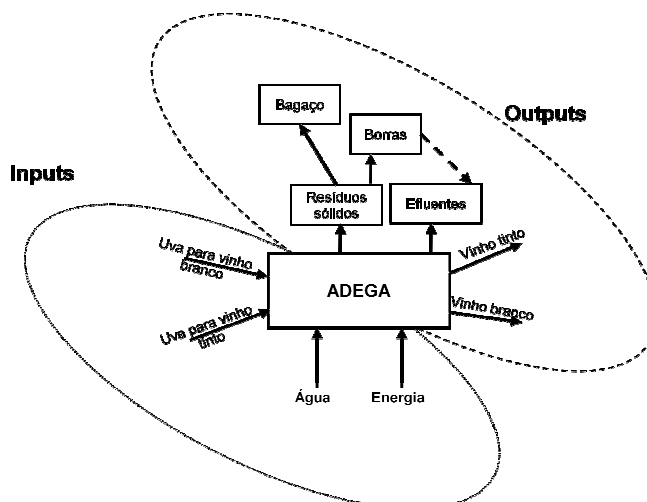


Figura 3.2 – Diagrama de fluxos do processo tecnológico (Duarte e Martins, 2006).

3.2 Caracterização Geral dos Efluentes Vinícolas

Nos efluentes vinícolas podem encontrar-se resíduos dos subprodutos das adegas (engaços, grainhas, películas, borras, lamas, tartaratos), perdas de produtos brutos (perdas de mostos e de vinhos ocorridos por acidente ou durante as lavagens), produtos usados para o tratamento do vinho (colas, terras de filtração) e produtos de limpeza e de desinfecção. Estes efluentes são ricos em matéria orgânica, têm pH ácido (entre 3 e 5) e contêm alguns microrganismos (associados às etapas de produção de vinho, como por exemplo, leveduras que se desenvolvem durante a fermentação). A sua composição consiste principalmente em: água, açúcares, álcool, polifenóis (taninos e antocianas), ácidos orgânicos (ex: ácido cítrico, tartárico, málico, láctico, acético), detergentes e desinfetantes (Agustina, *et al.*, 2008; Artiga, *et al.*, 2005; Brito, *et al.*, 1996; Bustamante, *et al.*, 2005; Fumi, *et al.*, 1995; Knowles e Hill, 2001; Lucas, *et al.*, 2008; Moreira e Maia, 1996; Pirra e Bianchi, 2007; Pirra, *et al.*, 2004; Rodrigues, *et al.*, 2004; www.airoflo.com/reports/hess_paper.pdf).

Durante a vindima e o período de vinificação os efluentes vinícolas são mais carregados com matéria orgânica do que no período de engarrafamento (Jourjon, *et al.*, 2005). Este facto demonstra o carácter sazonal deste tipo de indústria. Sendo a produção de vinho uma actividade sazonal os efluentes gerados nas diferentes etapas vão apresentar características físico-químicas distintas, como se pode verificar no Quadro 3.1 (Artiga, *et al.*, 2005; Rodrigues, *et al.*, 2006).

Quadro 3.1 – Caracterização físico-química das águas residuais geradas dentro da mesma adega em diferentes etapas de produção (Oliveira, *et al.*, 2007)

Parâmetros	Vindima	1ª Trasega	2ª Trasega
pH	5-7	4-8	5
Condutividade ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	1885-2110	1145-2260	2030-2400
CQO (mg.L^{-1})	5360-10170	4460-7260	1580-5930
CBO ₅ (mg.L^{-1})	1770-8085	2250-4360	250-900
ST (mg.L^{-1})	2160-10270	2555-3210	2170-4470
SST (mg.L^{-1})	340-550	730-1010	160-2060
Detergentes aniônicos (mg.L^{-1})	10-30	4-20	3-7
Compostos fenólicos (mg.L^{-1})	6-32	-	5-29

A carga poluente de um efluente vinícola varia com a tecnologia de produção, como exemplo tem-se a produção de vinho tinto, cuja fermentação é menos poluente quando comparada à produção de vinho branco, devido ao arrastamento, pelos bagaços, de grande parte da matéria sólida em suspensão (Rodrigues, *et al.*, 2004). No entanto, ao analisar todo o processo de vinificação, verifica-se que a produção de vinho tinto é mais poluente comparativamente à vinificação de vinho branco.

Os ácidos orgânicos presentes nestas águas residuais são os principais responsáveis pelas suas características ácidas (Agustina, *et al.*, 2008).

Os efluentes em estudo são caracterizados sobretudo pelo seu elevado teor em compostos orgânicos biodegradáveis e sólidos suspensos, não sendo considerados por terem elevada toxicidade (Moreira e Maia, 1996; Navarro, *et al.* 2005).

Segundo Duarte, *et al.* (1998), os principais compostos fenólicos identificados nos efluentes são semelhantes aos que aparecem no vinho (antocianina, (+)-catequina, (-)-epicatequina, ácidos fenólicos). Segundo Spranger-Garcia, *et al.* (1990) os polifenóis dos vinhos tintos têm uma relação CBO/CQO de 0,148, o que evidencia a grande dificuldade de degradação destes compostos.

Embora a toxicidade dos compostos fenólicos não seja tão elevada como por exemplo os pesticidas ou os metais pesados, em concentrações elevadas muitas vezes inibem o crescimento das populações microbianas, o que limita o desempenho das unidades de tratamento biológico de águas residuais convencionais (Araña, *et al.*, 2001; Gernjak, *et al.*, 2001; Mendonça, *et al.*, 2004; <http://www.rz.uni-karlsruhe.de/~iba/mini.pdf>).

As procianidinas (ou taninos condensados) são compostos fenólicos muito resistentes à degradação e muito tóxicos, inibindo a actividade dos microrganismos dos sistemas de tratamento biológicos (Contreras-Domínguez, *et al.*, 2006).

A presença de compostos fenólicos, bem como os níveis elevados de potássio neste tipo de efluente, são boas ferramentas para escolher parâmetros chave para a monitorização da poluição causada pela actividade vinícola (Duarte, *et al.*, 1998).

Neste tipo de agro-indústria existem critérios muito rigorosos quanto à lavagem e desinfecção das instalações e dos equipamentos. Em resultado destas operações os efluentes vão apresentar concentrações significativas de substâncias activas dos produtos utilizados. Os produtos recomendados para a limpeza e assepsia dos armazéns e equipamentos são muito diversos (a maioria alcalinos), podendo referir-se: carbonatos alcalinos, fosfatos alcalinos, polifosfatos alcalinos, soda cáustica, clorato de cálcio, permanganato de potássio, anidrido sulfuroso e bissulfitos alcalinos, amónio quaternário sem espuma, formol e hipocloritos alcalinos (Mathaly e Barret, 2006; Peynaud, 1982; Rosa, 2006). Alguns dos produtos utilizados contêm cloro, e do seu uso podem resultar substâncias perigosas, como organoclorados, devido à reacção do cloro com os polifenóis ou outras substâncias orgânicas (Mathaly e Barret, 2006). Neste sentido, não são só os produtos químicos que existem nos efluentes que são preocupantes, os compostos que podem resultar da reacção desses químicos com outros elementos existentes nos efluentes podem conferir toxicidade ao efluente vinícola.

Quando os efluentes têm menor carga orgânica, devido às operações de lavagem com detergentes alcalinos, podem ser gerados efluentes com características neutras (Rodrigues, *et al.*, 2004).

3.2.1 Biodegradabilidade das águas residuais vinícolas

De um modo geral, qualquer que seja a origem do efluente, a sua biodegradabilidade é influenciada por diversos factores. Os principais determinantes da biodegradabilidade são: a temperatura, a composição da água residual, a espécie e a quantidade de organismos decompositores presentes, a quantidade de oxigénio, o pH e outras substâncias que possam estar presentes no meio (Duarte, 2004).

Grande parte dos processos biológicos aumenta a sua actividade quando a temperatura aumenta e decresce com a diminuição da temperatura. Porque a utilização do oxigénio é causada pelo metabolismo dos microrganismos, a taxa de utilização é de um modo similar afectada pela temperatura. Embora as temperaturas mais elevadas estimulem a actividade microbiana, a concentração de oxigénio é mais baixa, o que irá limitar a actividade dos microrganismos (Duarte, 2004).

Se a quantidade de compostos utilizáveis pelos microrganismos for muito elevada pode ocorrer a situação de excesso de alimentação (F/M elevada), em que os

microrganismos estão saturados de substrato (alimento), e por isso haverá menor degradação dos efluentes (Beltrán, *et al.*, 2000; Duarte, 2004).

O facto da água residual ser constituída essencialmente por compostos orgânicos não significa que seja muito biodegradável, visto que nem todos são igualmente biodegradáveis. Por exemplo, açúcares simples e amidos são rapidamente biodegradáveis e têm um elevado valor de k (constante de reacção). Pelo contrário, moléculas como celulose degradam-se muito lentamente. Desta forma, a biodegradabilidade de um efluente vai depender das quantidades dos compostos presentes e da sua relativa biodegradabilidade (Duarte, 2004).

Qualquer microrganismo é limitado na sua aptidão para a utilização de compostos orgânicos. Como consequência, muitos compostos orgânicos podem, somente, ser degradados por grupos específicos de microrganismos. A existência de uma população muito pequena capaz de degradar um dado composto leva a que a degradação seja mais lenta (Duarte, 2004).

Na ausência de oxigénio o processo de degradação tem uma cinética mais lenta (Duarte, 2004; Kalyuzhnyi, *et al.*, 2001a; Perez, *et al.*, 2004).

De um modo geral, os microrganismos têm uma gama óptima de pH para o seu desenvolvimento, entre 6 a 8,5. Desta forma, pH muito ácido ou muito básico poderá inibir a actividade dos microrganismos, e portanto a degradação vai ser muito lenta (Duarte, 2004).

Os microrganismos são particularmente sensíveis a algumas substâncias (como os polifenóis), provocando a inibição da actividade microbiana. Desta forma, a degradação dos efluentes ocorre com uma cinética mais lenta (Duarte, 2004; Heredia, *et al.*, 2005).

Dada a variabilidade da carga poluente das águas residuais geradas pelas adegas, a sua biodegradabilidade não vai ser constante, ou seja, a biodegradabilidade vai sofrer variações à medida que ocorrem oscilações na sua carga poluente. Como exemplo apresenta-se o Quadro 3.2, onde se recorre à razão CBO_5/CQO_t para obter uma ideia aproximada da biodegradabilidade dos efluentes (Fernández, *et al.*, 2007).

Quadro 3.2 – Razão CBO_5/CQO_t média para os efluentes produzidos em diferentes etapas (Fernández, *et al.*, 2007)

Etapa	CBO_5/CQO_t (g/g)
Vindima	0,52 – 0,93
Vinificação	0,44 – 0,68
Estabilização	0,40 – 0,81
Engarraamento	0,43 – 0,81

Fernández, *et al.* (2007), a partir de ensaios anaeróbios mostraram que, em geral, os efluentes vinícolas são muito biodegradáveis (com CBO_5/CQO entre 43 e 93%), sendo no período da vindima onde se geram os efluentes mais biodegradáveis. Em termos médios, os efluentes gerados nos outros três períodos (vinificação, estabilização e engarrafamento) o nível de biodegradabilidade é semelhante.

Pelo que é descrito por Artiga, *et al.* (2007), a razão entre a CQO facilmente biodegradável (fracção da CQO que corresponde aos produtos fermentáveis e aos produtos resultantes da fermentação) e a CQO total varia de 0,3 para o período de pós-vindima até 0,9 durante o período da vindima, o que demonstra, mais uma vez, que os efluentes correspondentes à etapa da vindima são mais biodegradáveis.

3.3 Impacte Ambiental das Águas Residuais Vinícolas

Quando os efluentes vinícolas sem qualquer tipo de tratamento são descarregados para o meio receptor natural surgem vários efeitos negativos. Estes efeitos estão não só associados à sua composição, como também à variabilidade de fluxos.

A poluição gerada pelos efluentes vinícolas deve-se a um conjunto de factores que provocam alterações no meio, e que podem actuar isoladamente ou em acumulação, como sejam modificações de pH, alterações de temperatura, alteração da limpidez, introdução de produtos nocivos ou tóxicos ou introdução de carga orgânica (Faria, 1989; Mosteo, *et al.*, 2006; Pirra e Bianchi, 2007).

Como os efluentes vinícolas contêm concentrações elevadas em matéria orgânica, ao serem lançados para o meio receptor natural, estes vão ser degradados pelos microrganismos presentes. A actividade dos microrganismos vai conduzir a um decréscimo da concentração de oxigénio dissolvido, afectando a fauna e flora aquática (Duarte e Martins, 2006; Pirra e Bianchi, 2007).

O carácter poluente destes efluentes está mais associado ao efeito de concentração orgânica do que ao seu efeito tóxico. O pico de produção de carga poluente (vindima) coincide com o período de estiagem (final do Verão), em que os caudais dos rios e riachos são menores, o que agrava o impacte sobre o meio (Pirra e Bianchi, 2007).

Como os efluentes vinícolas contêm elementos nutritivos como o azoto, o fósforo e o carbono, entre outros, estes podem contribuir para a eutrofização, uma vez que, estes elementos vão promover um grande crescimento de algas que vai impedir a penetração de luz e o consumo de oxigénio dissolvido, podendo levar à morte da fauna aquática (Duarte e Martins, 2006; Pirra e Bianchi, 2007).

As águas residuais deste tipo possuem compostos que afectam a sua degradação e aumentam a sua toxicidade, como por exemplo resíduos de pesticidas (detectados em concentrações muito baixas, sendo pouco provável detectá-los nos efluentes gerados nas etapas posteriores à vindima), polifenóis e substâncias activas dos detergentes utilizados nas adegas (Stricker e Racault, 2005).

Os detergentes, nomeadamente a substância activa LAS (Linear Alkylbenzene Sulfonate), são compostos muito resistentes à degradação e apresentam elevada toxicidade, sendo apenas removidos a partir de sistemas aeróbios. Em sistemas anaeróbios estes compostos inibem a actividade acidogénica e metanogénica (Penteado, *et al.*, 2006).

4. Sistemas de Tratamento

4.1 Nota Introdutória

Embora os efluentes vinícolas possuam características diferentes comparativamente aos efluentes urbanos, as tecnologias de tratamento implementadas são semelhantes: espalhamento, evaporação natural ou forçada, digestão aeróbia, lamas activadas e digestão anaeróbia (Colin, *et al.*, 2005).

Já têm sido estudados vários tipos de sistemas de tratamento para os efluentes vinícolas, sendo físicos, químicos, biológicos ou mistos. Dentro destes sistemas encontram-se diversos processos de tratamento com diferentes propriedades, permitindo assim a possibilidade de escolha do melhor tratamento, tendo em atenção as especificidades das adegas.

A infiltração lenta e a irrigação de culturas também podem ser consideradas soluções interessantes, desde que os efluentes respeitem os valores limite estipulados pela lei (Rodrigues, *et al.*, 2006).

4.2 Tratamentos Físicos

Para as águas residuais vinícolas foi estudada a aplicabilidade de vários sistemas físicos, tais como: evaporação (natural ou forçada), evapo-concentração por condensação fraccionada (ECCF, Evapo-Concentration with Fractioned Distillation), microfiltração, ultrafiltração e osmose inversa.

As lagoas de evaporação funcionam como um armazenamento das águas residuais que são sujeitas a um efeito de evaporação (que pode ser natural ou forçado), que conduz à concentração da matéria orgânica em solução. Os efluentes resultantes deste processo podem ser destinados à agricultura, aplicados ao solo através de rega (Clerc, 2004; Masi, *et al.*, 2002).

Os tanques de evaporação natural são há muito tempo usados em adegas da região mediterrânea, devido aos reduzidos custos de manutenção e de investimento e é tecnicamente simples. Mas, o recurso a esta metodologia traz vários inconvenientes: emissão de maus odores, contaminação dos solos e de águas subterrâneas. Para minimizar estes efeitos têm de se adoptar determinadas medidas. A implantação deve ser feita a distância mínima de 250 m das habitações e em zona não inundável e proceder à

impermeabilização do terreno (aplicação de geomembranas ou argila controlada por acompanhamento geotécnico) (Bories, *et al.*, 2007; Bories, *et al.*, 2004; Clerc, 2004).

O sistema de evaporação forçada é constituído por um tanque tampão de pequena dimensão, painéis alveolares de superfície elevada (que aumenta a quantidade evaporada), com injeção automatizada de solução de limpeza biocida (Clerc, 2004).

O processo ECCF é constituído por dois estágios, no primeiro ocorre a fermentação dos açúcares formando-se etanol e o segundo estágio consiste na separação do etanol do efluente final. Da separação do etanol resultam três fases: água depurada, um produto alcoólico com pelo menos 40% de etanol e um subproduto residual concentrado (Colin, *et al.*, 2005). O efluente final obtido pode ser sujeito a um tratamento de afinamento (no caso de ter parâmetros acima dos limites legais) ou descarregado para o sistema colector municipal. Onde se pode obter um efluente final possível de reutilização (em operações de lavagem, aplicações industriais, etc.). O produto alcoólico pode ser vendido ou usado como combustível. E o subproduto residual concentrado pode ser utilizado em aplicações agrícolas devido ao teor em compostos orgânicos e compostos inorgânicos.

Alguns estudos desenvolvidos sobre a composição dos efluentes vinícolas têm revelado que o etanol e os açúcares (frutose, glucose) constituem mais de 90% da carga orgânica destes efluentes. Sendo assim, o ECCF aparece como um novo conceito para o tratamento de efluentes vinícolas, abrindo o caminho a uma nova geração de tratamentos de efluentes, com vista ao desenvolvimento sustentável, através da valorização dos compostos produzidos e a reutilização do efluente final (Colin, *et al.*, 2005).

Este processo pode ser utilizado como tratamento completo ou pré-tratamento. Colin, *et al.* (2005), registaram uma eficiência de remoção de CQO de 99 a 99,7% para o tratamento completo (este para além dos 2 estágios também incluiu a desmineralização da água depurada), e o pré-tratamento (envolvendo apenas a separação do etanol) registaram a eliminação de 80% da CQO. O pré-tratamento é muito mais competitivo, demonstrando-se tecnicamente mais simples e de mais fácil adaptação às flutuações de volume e carga.

4.3 Tratamentos Físico-Químicos

Dentro dos métodos físico-químicos existem alguns processos aplicáveis ao tratamento de efluentes vinícolas, nomeadamente, os processos de oxidação avançada.

Os processos de oxidação avançada são tecnologias inovadoras cada vez mais aplicadas no tratamento de efluentes. Eles oferecem uma alternativa para o tratamento de efluentes com elevado teor em matéria orgânica, como no caso dos efluentes vinícolas.

A oxidação fotocatalítica avançada baseia-se num catalisador e radiação UV ou visível. Normalmente, os catalisadores usados são: o reagente Fenton, o dióxido de titânio ou o ozono, em que cada deles um confere diferentes características ao processo de fotocatalise.

O reagente Fenton (mistura de sais de Fe^{2+} com peróxido de hidrogénio (H_2O_2)) tem um forte poder oxidante que degrada muitos compostos orgânicos, especificamente compostos aromáticos, solúveis em água, e possui baixo custo. Devido à tendência para reagir com compostos aromáticos verifica-se uma diminuição mais rápida do teor de polifenóis do que da concentração em CQO ou COT (Gernjak, *et al.*, 2001; Heredia, *et al.*, 2005; Lucas, *et al.*, 2008; Ormad, *et al.*, 2006). A principal desvantagem do reagente Fenton é que é um catalisador homogéneo, adicionado como sais de ferro, não pode ser conservado causando assim poluição adicional à água. Por consequência surgiu o processo Foto-Fenton em fase heterogénea, caracterizado pelo uso de semi-condutores capazes de interagir com o reagente Fenton. Estes processos com o reagente Fenton são afectados por uma diversidade de factores: pH, concentração de H_2O_2 , características do catalisador, tempo de reacção, composição inicial dos efluentes e concentração da matéria orgânica no efluente (Araña, *et al.*, 2001; Galé, *et al.*, 2004; Mosteo, *et al.*, 2004; Navarro, *et al.*, 2005; Ormad, *et al.*, 2006).

Heredia, *et al.* (2004), observaram que este processo é afectado pela carga orgânica do efluente, obtendo menor eficiência no tratamento de efluentes mais concentrados.

Heredia, *et al.* (2005), utilizaram o processo de tratamento com o reagente Fenton como método de afinamento do efluente final de um tratamento aeróbio, o que permitiu a eliminação mais eficiente de polifenóis. Neste sentido, os processos de oxidação avançada com reagente Fenton podem ser usados como pré-tratamento, tornando determinados compostos orgânicos mais biodegradáveis, susceptíveis de serem degradados num tratamento biológico subsequente (Mosteo, *et al.*, 2004).

A fotocatalise baseada no uso de dióxido de titânio (TiO_2) e radiação UV-A ou Visível, consiste na excitação dos electrões de um catalisador (TiO_2) por meio de radiação UV ou visível, criando-se cargas positivas e negativas à superfície do catalisador. Estas cargas são responsáveis pela ocorrência de reacções redox que irão permitir a degradação do efluente (Gimeno, *et al.*, 2007).

As principais vantagens da fotocatalise com o dióxido de titânio são: disponibilidade da radiação solar, baixo preço e estabilidade do catalisador (TiO_2). De entre os inconvenientes destaca-se a dificuldade de separação de partículas finais de TiO_2 da matriz aquosa e a perda de radiação depois da recombinação. Para superar o primeiro inconveniente foi proposto o revestimento de partículas de TiO_2 na superfície do reactor.

Para minimizar o segundo inconveniente o uso de excesso de oxigénio ou adição de H_2O_2 inorgânico evita a perda de luz (Gimeno, *et al.*, 2007).

A ozonização fotocatalítica é apresentada como um sistema de oxidação poderoso que envolve duas principais vias de degradação, ozonação e fotólise directa (Gimeno, *et al.*, 2007). A utilização deste método é motivada pelas propriedades do ozono: é um agente oxidante forte, não é uma fonte de poluição e a sua degradação conduz a uma menor formação de elementos tóxicos. O processo de ozonização apresenta bons resultados na degradação de compostos orgânicos menos biodegradáveis, uma vez que possibilita a formação de moléculas mais pequenas e menor toxicidade, que são mais facilmente metabolizados pelos microrganismos. Sendo assim, tende a aumentar a biodegradabilidade do efluente, facilitando o tratamento aeróbio. No entanto, não é tão eficiente na remoção de CQO e de COT, podendo também tornar-se economicamente desfavorável no caso de necessitar de maior quantidade de reagentes e/ou de energia (Beltrán, *et al.*, 1999, 2000 e 2001; Mahmoud e Freire, 2007).

Segundo Beltrán, *et al.* (2001), a reacção do ozono é diferente para diferentes valores de pH, em meio ácido reage de uma forma mais selectiva e para pH alcalino o ozono decompõe-se em radicais hidroxilo, em que estes reagem de forma não selectiva com uma vasta gama de compostos orgânicos e inorgânicos.

De acordo com Beltrán, *et al.* (1999), para se obter uma remoção de matéria orgânica significativa é necessário um consumo excessivo de ozono, o que o inviabiliza para um tratamento completo de um efluente.

O tratamento de efluentes com ozono tanto pode ser usado como pré-tratamento como tratamento terciário. Se utilizado como pré-tratamento promove o aumento da biodegradabilidade do efluente e permite a remoção de compostos tóxicos e inibidores. Se for utilizado como tratamento terciário permite a remoção de compostos recalcitrantes remanescentes (Beltrán, *et al.*, 2000).

Apesar dos sistemas físico-químicos apresentarem grande capacidade para degradação dos efluentes vinícolas, estas novas tecnologias estão associadas a grandes quantidades de reagentes e energia para a obtenção de eficiências vantajosas (Beltrán, *et al.*, 1999).

4.4 Tratamentos Biológicos

Os processos biológicos têm demonstrado ser os processos mais adaptados ao tratamento de efluentes com elevada carga orgânica (Pirra, *et al.*, 2004). A matéria orgânica presente nas águas residuais vinícolas é, fundamentalmente, solúvel e rapidamente

biodegradável. Por este motivo, os sistemas de tratamento biológicos são opções particularmente interessantes para este tipo de efluentes (Torrijos, *et al.*, 2004).

Certos tratamentos biológicos têm vários problemas devido à toxicidade destes efluentes que conduz a uma inibição parcial da biodegradabilidade, devido a alguns microrganismos serem particularmente sensíveis a: compostos fenólicos, alguns produtos intermédios de degradação, pesticidas ou produtos químicos (Herédia, *et al.*, 2005; Stricker e Racault, 2005).

Para o tratamento das águas residuais vinícolas podem ser utilizados processos anaeróbios, aeróbios ou a combinação de ambos (muitas vezes apontada como a melhor opção).

Com base em estudos já realizados, constata-se que os tratamentos anaeróbios têm uma boa capacidade para o tratamento destes efluentes. A preferência pelos processos anaeróbios está associada ao seu adequado desempenho e na economia de exploração do sistema de tratamento (Rodrigues, *et al.*, 2006). Comparando os sistemas aeróbios com os anaeróbios, para os primeiros os custos de arejamento são proporcionais ao teor de matéria orgânica a eliminar, o que pode conduzir a custos de operação bastante significativos. Os sistemas anaeróbios, pelo contrário, não necessitam de arejamento, e no caso de haver aproveitamento do biogás gerado pode apresentar um balanço energético positivo. Estes apresentam ainda a vantagem de menor produção de lamas. Os processos anaeróbios, em comparação com os sistemas aeróbios, possuem uma cinética mais lenta (traduzindo-se em maiores tempos de retenção hidráulica e elevados volumes dos reactores), mais sensíveis à variação de pH, problemas de transferência de biomassa, limitações relativamente à degradação de alguns compostos e são sistemas com arranque mais difícil (Duarte, 2004; Kalyuzhnyi, *et al.*, 2001; Kalyuzhnyi, *et al.*, 2001a; Perez, *et al.*, 2004; Oliveira, *et al.*, 2007).

Muitas vezes, depois de um tratamento anaeróbio é aconselhável aplicar um tratamento aeróbio como processo de afinamento, de forma a remover matéria orgânica que ainda se encontre no efluente. Os processos anaeróbios também podem ser encarados como um pré-tratamento, permitindo a redução dos gastos de energia e dos custos de gestão de lamas (Rodrigues, *et al.* 2006).

Em situações, em que as adegas são de pequenas dimensões, por questões económicas e de simplicidade, os sistemas aeróbios são a opção mais correcta. No caso de indústrias com pequena produção, em que a geração de efluentes é menor as despesas associadas ao tratamento aeróbio não serão tão significativas, até porque, durante parte significativa do ano, as águas residuais serão do tipo pouco concentrado.

Dentro do contexto deste tipo de efluentes, um outro aspecto importante, diz respeito a que nem sempre a remoção de sólidos suspensos inorgânicos é equacionada da melhor forma, uma vez que estes sólidos podem afectar, por abrasão, os equipamentos mecânicos

(bombas, arejadores tipo Venturi). Além disso, como os processos biológicos não são muito adequados para efluentes não solúveis, este tratamento preliminar é sempre desejável por também retirar sólidos orgânicos suspensos (Rodrigues, *et al.*, 2006).

4.4.1 Sistemas de Tratamento Anaeróbios

Os sistemas de tratamento anaeróbios mostram uma melhor adaptação aos efluentes vinícolas comparativamente aos aeróbios devido à razão CQO/N/P, ou seja, estes efluentes têm pouco azoto e fósforo em relação ao teor de carbono para a sua aplicação em sistemas aeróbios. Para além disso, estes tratamentos trazem a possibilidade de minimização dos gastos energéticos através da valorização energética do biogás que é produzido durante o processo de digestão anaeróbia (Artiga, *et al.*, 2007; Brito, *et al.*, 1996; Mace, *et al.*, 2004; Moletta, 2005).

O sistema anaeróbio é muitas vezes afectado pela necessidade de manutenção da temperatura de funcionamento (mesofílica ou termofílica) que é significativamente superior à temperatura ambiente. De qualquer modo existem desenvolvimentos recentes de reactores anaeróbios com taxas elevadas para regimes de temperaturas baixas (Kalyuzhnyi, *et al.*, 2001; Kalyuzhnyi, *et al.*, 2001a).

Dentro das tecnologias de digestão anaeróbias estudadas para este tipo de efluentes destacam-se as tecnologias descritas no Quadro 4.1 com as respectivas eficiências de remoção de CQO.

Quadro 4.1 – Eficiências de remoção de CQO de diversos sistemas de tratamentos anaeróbios.

Tipo de Sistema	Remoção de CQO (%)	Remoção de Polifenóis (%)	Referências Bibliográficas
Filtros anaeróbios	70 85 - 90	-	Moletta, 2005 Fernandéz, <i>et al.</i> , 2007
UASB	90 60 - 70 ³ 57 ¹ 68 ² 70 ³	- - 20 39 40	Kalyuzhnyi, <i>et al.</i> , 2001a Kalyuzhnyi, <i>et al.</i> , 2001a Kalyuzhnyi, <i>et al.</i> , 2001 Kalyuzhnyi, <i>et al.</i> , 2001 Kalyuzhnyi, <i>et al.</i> , 2001
USBF	96 - 98	-	Molina, <i>et al.</i> , 2007
CSTD	62 - 66	-	Mace, <i>et al.</i> , 2004
AFB ("Anaerobic Fluidized Bed Reactor")	81,5 – 92,5	-	Perez, <i>et al.</i> , 2004
UAFF ("Up-flow Anaerobic Fixed-Film reactor")	47,89 – 75,5	-	Perez, <i>et al.</i> , 2004

¹ Temperatura 4°C; ² Temperatura 7°C; ³ Temperatura 10°C.

Os filtros anaeróbios (UAF, “Up Flow Anaerobic Filter”) consistem num biofilme fixado a um suporte, funcionando com um fluxo ascendente. A recirculação do efluente é realizada de forma a ter uma distribuição homogénea da água residual (Moletta, 2005).

Os reactores anaeróbios de fluxo ascendente (UASB, “Up Flow Anaerobic Sludge Blanket”) são muitas vezes limitados pela biodegradabilidade de substratos orgânicos complexos e requer uma população microbiana específica, com uma estrutura granular (Keyser, *et al.*, 2003).

O reactor USBF híbrido (USBF, “Up Flow Sludge Blanket Filter”) é uma tecnologia interessante que combina as principais vantagens dos sistemas UASB e UAF. Desta forma, é possível minimizar problemas de entupimento ou de flotação da biomassa. Este reactor é constituído por um leito de lamas localizado no fundo e por um filtro anaeróbio no topo. O reactor híbrido está bem adaptado ao tratamento de efluentes que não produzam lamas granulares (Moletta, 2005; Molina, *et al.*, 2007).

Molina, *et al.* (2007), ao estudar o reactor USBF verificou que a eficiência deste tratamento era relativamente afectada pela variação da taxa de carga orgânica, variando de 98% a 96% quando a taxa de carga orgânica aumentou de 5 para 12 kg CQO.m⁻³.d⁻¹. Mas, apesar de ser afectado pela variação da carga orgânica continua com um rendimento bastante significativo.

O sistema CSTD (“Continuous Stirred Tank Digester”) consiste num reactor de mistura completa com um decantador e recirculação de lama (Mace, *et al.*, 2004; Moletta, 2005).

Mace, *et al.* (2004), utilizando um reactor CSTD obteve uma remoção de CQO ente 62 e 66%, e com a aplicação de um pós-tratamento de ozonização conseguiram reduzir cerca de 8,5% da CQO do efluente tratado através do reactor CSTD.

O reactor ASBR (“Anaerobic Sequencing Batch Reactor”) tem um funcionamento semelhante ao reactor SBR (“Sequencing Batch Reactor”) em condições aeróbias. Ao reactor contendo lama anaeróbia adiciona-se o efluente e a digestão inicia-se com agitação. Quando a produção de biogás termina a agitação pára e procede-se à decantação dentro do digestor. Através de uma bomba flutuante é removida a água residual (Moletta, 2005).

O reactor AFBBR (“Anaerobic fluidized Bed Biofilm Reactor”) consiste no desenvolvimento de um biofilme sobre suportes plásticos ou minerais. Nesta tecnologia o biofilme movimenta-se através da recirculação do efluente (Moletta, 2005).

4.4.2 Sistemas de Tratamento Aeróbios

Os processos aeróbios são, normalmente, preferidos para degradar compostos fenólicos, devido aos baixos custos associados a esta opção, bem como a possibilidade da completa mineralização de compostos xenobióticos (Ruiz-Ordaz, *et al.*, 2001).

Já foram estudados vários tipos de sistemas de tratamento aeróbios, apresentado níveis de remoção bastante vantajosos, apresentando como exemplo os sistemas que constam no Quadro 4.2 com as respectivas eficiências de remoção de CQO.

Quadro 4.2 – Eficiências de remoção de CQO de diversos sistemas de tratamentos aeróbios

Tipo de Sistema	Remoção de CQO (%)	Referências Bibliográficas
Lagoas construídas	99	Kerner e Rochard, 2004
	87,5 – 97,8	Masi, <i>et al.</i> , 2002
Lamas Activadas	87 – 90	Brucculeri, <i>et al.</i> , 2005
	93 – 95	Fernández, <i>et al.</i> , 2007
SBR	90	Brito, <i>et al.</i> , 1996
	95	Pirra, <i>et al.</i> , 2004; Torrijos, <i>et al.</i> , 2004; Torrijos e Moletta, 1997
PBB (“Packed-bed Bioreactor”)	91,1	Petrucchioli, <i>et al.</i> , 2000
FBB (“Fluidized Bed Bioreactor”)	88,7	Petrucchioli, <i>et al.</i> , 2000
ABB (“Air Bubble Column Reactor”)	92,2	Petrucchioli, <i>et al.</i> , 2000
JLR	90	Petrucchioli, <i>et al.</i> , 2002
	80 - 89	Duarte, J. C., <i>et al.</i> , 2004
RBC	41	Coetzee, <i>et al.</i> , 2004
	43	Malandra, <i>et al.</i> , 2003
MBR	97	Artiga, <i>et al.</i> , 2005
FBBR	91	Andreottola, <i>et al.</i> , 2005
AMBB	98	Oliveira, <i>et al.</i> 2007
SBBR	85 – 99	Andreottola, <i>et al.</i> , 2002

De qualquer modo o uso de reactores verticais parece ser uma das tecnologias mais promissoras, devido não só à economia do espaço, como também por serem caracterizados por boa transferência de oxigénio e uma elevada capacidade de conversão biológica (Duarte, 2004b; Petrucchioli, *et al.*, 2000).

4.4.2.1 Armazenamento Arejado

O armazenamento arejado é uma metodologia muito aplicada em França pelas adegas de pequena dimensão (Racault e Stricker, 2004). Este método tem como vantagens a ausência de recirculação de lamas, reduzida necessidade de mão-de-obra e com baixo custo de instalação e de manutenção.

Normalmente os tanques de armazenamento são projectados para a acumulação do volume de águas residuais produzido durante um período entre 3 a 6 meses, ou algumas vezes para um período mais longo. Dependendo do consumo de água na adega, pode conduzir a tanques de armazenamento de grandes dimensões e mais caros. Para reduzir o volume dos tanques, o desempenho deste processo pode ser optimizado através da anexação de um outro tratamento, como decantação ou tratamento de afinamento com filtro de areia, filtração de membranas ou sistema combinado de filtração e lagoas construídas (Racault e Stricker, 2004).

4.4.2.2 Lagunagem

O sistema de lagunagem normalmente requer grandes áreas e muitas vezes é localizado em solos com valor vinícola, tendo também problemas relacionados com a formação de maus odores (Agustina, *et al.*, 2008).

As lagoas arejadas são semelhantes ao sistema anterior, diferindo no facto de se tratar de um processo contínuo e por habitualmente utilizar duas lagoas em série. A primeira funciona com um agitador mecânico responsável pela oxigenação e a segunda funciona como decantação, com o fornecimento de oxigénio efectuado por troca com a atmosfera e por algas (Pirra, 2008).

Este sistema de lagunagem tem como vantagens: a pequena produção de lamas, necessitam de pouca mão-de-obra e não necessitam de controlo biológico. No entanto, têm o inconveniente de serem sensíveis às variações de temperatura (Faria, 1989).

As lagoas de estabilização são métodos muitas vezes utilizados para o tratamento de efluentes vinícolas, no entanto trazem alguns problemas ambientais, devido à formação de maus odores e poluição das águas subterrâneas (Heredia, *et al.*, 2005). Estas lagoas consistem em grandes massas de água, cujo funcionamento é baseado na simbiose entre algas e bactérias. As algas produzem o oxigénio necessário às bactérias e estas a partir de matéria orgânica do efluente produzem nutrientes necessários às algas. As lagoas de estabilização podem ser aplicadas quando existem grandes áreas disponíveis e a baixo custo (Faria, 1989).

As lagoas construídas (ou zonas húmidas construídas, “Constructed wetlands”) são classificadas como um tratamento biológico baseado no princípio de infiltração-percolação. Estas lagoas comportam-se como um biofiltro, em que as bactérias localizadas na superfície de material de suporte (areia, cascalho) degradam a matéria orgânica presente no efluente. Pode ser implementada de duas formas: filtro vertical (a água é injectada na superfície do sistema, isto promove a oxigenação e evita a saturação) e filtro horizontal (o sistema é permanentemente saturado). Estes filtros podem ser usados em separado ou combinados (Kerner e Rochard, 2004).

Esta metodologia pode oferecer uma eficiência considerável, baixos custos, baixa manutenção e energia e é capaz de aceitar fluxos sazonais sem afectar adversamente aspectos funcionais do sistema de tratamento. No entanto, este sistema só deve ser equacionado quando as adegas dispõem de grandes áreas viáveis para a instalação deste sistema (Kerner e Rochard, 2004; Masi, *et al.*, 2002).

Kerner e Rochard (2004), registaram a remoção de cerca de 99% de CQO, mas para chegar a este valor foi necessário um tempo de retenção mais longo (45 dias).

Masi, *et al.* (2002), obtiveram a remoção de CQO entre 87,5 a 97,8% com a utilização de lagoas construídas.

Opções como lagoas construídas e lagunagem podem constituir soluções interessantes se houver remoção prévia dos sólidos suspensos e as condições edafo-climáticas locais forem favoráveis (Rodrigues, *et al.*, 2006).

4.4.2.3 Sistemas de lamas activadas

Fernandéz, *et al.* (2007), estudou um modelo de sistemas de lamas activadas donde obteve uma eficiência de remoção entre 93 e 95%. A aplicação deste sistema implicou o ajuste do teor em nutrientes. Apesar destes sistemas de lamas activadas estarem associados a rendimentos de remoção bastante significativos são muitas vezes problemáticos devido à má sedimentabilidade da lama e a longos tempos de retenção (Agustina, *et al.*, 2008, Artiga, *et al.*, 2007).

Fumi, *et al.* (1995), com o sistema de tratamento “Long-term activated sludge” obtiveram uma remoção de CQO entre 97 e 99%. Para além de uma boa eficiência de remoção verificaram que era um tratamento simples (dispensando muita mão-de-obra e pessoal especializado), flexível, económico (obtiveram custos 52% abaixo dos sistemas convencionais de lamas activadas), tem uma estrutura vertical (menor área ocupada), pequena quantidade de lama produzida, sem necessidade de agentes de decantação, correcções de pH e de adição de nutrientes.

De acordo com Rodrigues, *et al.* (2006), os reactores descontínuos sequenciais (SBR, “Sequencing Batch Reactor”) são a tecnologia mais adequada para este tipo de indústria. Como o próprio nome indica, são sistemas caracterizados por uma operação sequencial, ou seja, há uma repetição do ciclo de operação, periodicamente. Cada fase de operação decorre em estado não estacionário, sendo o processo de retenção de biomassa no interior do sistema efectuado através da introdução de uma fase de sedimentação em condições totalmente quiescentes, que permite agrupar diversos componentes que, em processos contínuos, requerem diferentes órgãos (ex: decantador, linha de recirculação de lamas). Este sistema apresenta algumas vantagens como: modo de operação simples, dispensa a existência de um decantador secundário e de recirculação de lamas, possibilita a alteração dos ciclos durante o seu funcionamento e possui custos moderados relativamente ao investimento e operação. Apresenta o inconveniente de exigir um volume de armazenamento-tampão relativamente elevado (Andreottola, *et al.*, 2002; Brito, *et al.*, 1996; Clerc, 2004; Duarte, 2004; Rodrigues, *et al.*, 2006; Torrijos e Moletta, 1997).

Segundo Rodrigues, *et al.* (2004), da aplicação de um SBR constatou-se que, nos períodos de vinificação e trasfegas, em que há um grande aumento da carga orgânica aplicada ao sistema de tratamento de águas residuais, as concentrações de SST e CQO total no efluente final são superiores aos valores limite de emissão (VLE) para descarga de águas residuais, de acordo com o Decreto-Lei 236/98 de 1 Agosto, 150mg/L e 60mg/L, respectivamente. Foram nesses períodos que também se registou uma diminuição da eficiência de remoção de CQO. Daqui se conclui que o rendimento de degradação do efluente neste sistema é afectado pela variação da carga orgânica.

Brito, *et al.* (1996), da aplicação de um sistema SBR obtiveram a eliminação de 90% de CQO, tendo sido necessário a remoção de matéria em suspensão (como por exemplo, areias, terras de filtração, etc.).

O MBBR (“Moving Bed Biofilm Reactor”) é um sistema de tratamento projectado para elevadas cargas orgânicas, com um volume necessário para o tratamento mais reduzido, boa resposta às flutuações da carga orgânica e evita a ocorrência de problemas de “*bulking*” (fenómeno resultante de um aumento de bactérias filamentosas, caracterizado por uma diminuição da velocidade de sedimentação e dificulta a separação da biomassa do efluente depurado) (Andreottola, *et al.*, 2002).

O SBBR (“Sequencing Batch Biofilm Reactor”) resulta da combinação do sistema SBR com um sistema de biomassa fixa (MBBR), correspondendo ao crescimento de biomassa fixa num suporte plástico seguindo um ciclo sequencial (característico dos sistemas SBR). Este sistema tem algumas vantagens: elevada remoção de carga orgânica, devido à elevada superfície do biofilme; não é necessário efectuar recirculação de lama, tornando a unidade mais simples; e a mudança de ciclo pode ser feita em tempo real

através da monitorização da matéria orgânica e oxigénio dissolvido. Tem os inconvenientes de terem um custo mais elevado, parte importante do volume do reactor é ocupado pelo biofilme e necessita de um decantador secundário, o que implica uma maior área para a sua instalação (Andreottola, *et al.*, 2002).

O sistema de discos biológicos rotativos (RBC, “Rotating Biological Contactor”) surge também como uma opção para o tratamento dos efluentes vinícolas. Este sistema assenta no desenvolvimento de um biofilme microbiológico e o seu funcionamento consiste na rotação de um eixo onde estão dispostos vários discos que conduz à alternância do contacto dos discos com o efluente e o ar, permitindo o crescimento aeróbio de microrganismos na superfície dos discos. São caracterizados por serem fáceis de funcionar, têm um pequeno arranque e reduzido custo de funcionamento associado ao arejamento, uma vez que arejamento dos discos e do tanque é efectuado pela rotação dos discos. No entanto, tem as desvantagens relacionadas com a necessidade de monitorizar alguns parâmetros como, a velocidade de rotação dos discos, a porção de disco submerso, a composição dos discos, recirculação e tempo de retenção hidráulico. Necessitando por isso de manutenção ao longo do processo de tratamento (Coetzee, *et al.*, 2004; Malandra, *et al.*, 2003).

O sistema ABC (“Active Biological Contactor”) é baseado na maximização da transferência de oxigénio observado para bioreactores de leito fluidizado. Além disso, este método tem as características de um sistema RBC. Como este sistema tem uma configuração modular permite que seja facilmente expandido de acordo com os aumentos de produção de efluentes (Cuenca, *et al.*, 2004).

Segundo Petruccioli, *et al.* (2002), o sistema JLR (“Jet Loop Reactor”) pode representar uma tecnologia ideal para uma solução económica para os efluentes de adegas. Este sistema, constituído por um reactor vertical, consiste num jacto líquido que origina uma elevada mistura e turbulência, contribuindo para uma óptima transferência de massa e boa actividade biológica. Caracterizam-se por um volume reduzido (requerendo, por isso, áreas reduzidas), baixos custos de instalação e de manutenção e tem consumo de energia limitado (Duarte, *et al.*, 2004b; Eusébio, *et al.*, 2004; Petruccioli, *et al.*, 2002). Relativamente a outras tecnologias aeróbias, os JLRs possuem uma vantagem, que reside no facto de não possuir um dispositivo de arejamento (compressor). O arejamento é assegurado pela recirculação do efluente no interior do reactor através de um injector de Venturi, que ao fazer a passagem do líquido através de um orifício são aspiradas do exterior quantidades consideráveis de ar (Petruccioli, *et al.*, 2002). No entanto, a movimentação do efluente através do dispositivo, bem como através da bomba de centrifugação traz alguns inconvenientes: eleva demasiado a temperatura e desagrega a biomassa, evitando a formação de flocos e conduzindo a problemas de sedimentação (Petruccioli, *et al.*, 2002).

Os Bioreactores de membrana (MBR, “Membrane Biological Reactor”) são uma alternativa para processos de lamas activadas convencionais. Nestes sistemas são usadas unidades de filtração de membranas no lugar de decantadores secundários nos sistemas convencionais de lamas activadas (Artiga, *et al.*, 2005; Artiga, *et al.*, 2007).

Os sistemas MBR permitem um melhor controlo da concentração de sólidos devido às membranas que retêm a fracção de sólidos suspensos, que são geralmente uma falha nos sistemas de tratamento biológicos com estabilizadores secundários. Neste tipo de sistemas a água tratada pode ser separada da biomassa através de duas técnicas:

- “Side-stream MBR” – Através de um filtro de membrana externo ao tanque de arejamento;
- “Internal submerged MBR” – Através de módulos de filtração tangencial imersos no tanque de arejamento, sendo o efluente tratado extraído por aspiração. Neste caso a descolmatação do filtro é assegurada pela turbulência causada pelo sistema de arejamento (Artiga, *et al.*, 2005).

O sistema de tratamento MBR é muito compacto, associado normalmente a rendimentos de remoção bastante consideráveis (remoção de CQO de 97%, obtido por Artiga, *et al.*, 2005). Este sistema, comparado com os sistemas convencionais de lamas activadas, permite menor produção de lama, torna possível reduzir o volume do reactor devido a permitir maiores volumes de biomassa. As limitações relativas a estes bioreactores estão associadas aos custos de investimento, o consumo de energia e a vida operacional das membranas (a sua permeabilidade diminui gradualmente durante o funcionamento do reactor, exigindo também a substituição periódica das mesmas). Tornando-o inaplicável em situações que envolvam o tratamento de grandes quantidades de águas residuais (Artiga, *et al.*, 2005; Artiga, *et al.*, 2007).

Os bioreactores de membranas desenhados especificamente para biomassa imobilizada são actualmente usados, por exemplo, para extrair e degradar químicos orgânicos tóxicos de soluções aquosas (Luke e Burton, 2001).

Os reactores de biofilme de leito fixo (FBBR, “Fixed Bed Biofilm Reactor”), caracterizados pelo crescimento de biomassa em suportes plásticos, apresentam algumas vantagens, tais como:

- Diminuição do volume necessário em comparação com os sistemas convencionais de lamas activadas;
- Redução de problemas de volume, uma vez que a concentração de sólidos no decantador final é reduzida;
- Ausência de fluxo de recirculação;
- Gestão mais fácil comparando com as unidades convencionais de lamas activadas.

Andreottola, *et al.* (2005), desenvolveram um sistema FBBR com 2 estágios, registando uma eficiência média de remoção de CQO de 91%.

O reactor aeróbio de microbolhas (AMBB, “Aerobic Microbubble system”) é um reactor vertical que apresenta uma boa transferência de massa e elevada eficiência na conversão da matéria orgânica. Este bioreactor possibilita o funcionamento num só estágio ou ter acoplado um segundo estágio semelhante (Duarte, *et al.*, 2004a; Oliveira, *et al.*, 2007). Este sistema apresenta uma boa transferência de oxigénio, elevada eficiência energética, baixo custo de instalação e de operação (Duarte, *et al.*, 2004a). Num estudo desenvolvido por Oliveira, *et al.* 2007, este sistema demonstra uma elevada eficiência de remoção de CQO, num primeiro estágio cerca de 93% e no final do 2º estágio uma remoção de cerca de 98%.

4.5 Tratamento Combinado com Sistema Anaeróbio e Aeróbio

Moletta (2005) apresentou um sistema resultante da combinação de um tratamento anaeróbio (filtro anaeróbio) com tratamento aeróbio tendo obtido rendimentos de remoção de CQO bastante significativos (entre 88 a 98%).

Segundo Fernández, *et al.* (2007), projectou um sistema de tratamento para águas residuais que consiste num pré-tratamento com filtro anaeróbio e seguido por um sistema aeróbio de lamas activadas. Esta unidade de tratamento apresentou uma eficiência de remoção muito significativa (compreendida entre 96 e 99%). Embora tenha demonstrado boa resposta às alterações das características dos fluxos houve a necessidade de efectuar alguns ajustes, nomeadamente a neutralização do pH e a separação de matéria em suspensão.

4.6 Tratamento Misto

Quando as agro-indústrias estão localizadas em áreas urbanas a prática usual é descarregar o efluente para o sistema de esgotos municipal, sendo depois tratados juntamente com os efluentes domésticos (Beltrán, *et al.*, 2000). No entanto, a descarga de efluentes vinícolas para o sistema municipal de tratamento de efluentes pode prejudicar o seu funcionamento (Beck, *et al.*, 2005; Pirra e Bianchi, 2007). Mas, se forem feitas alterações nos sistemas com vista ao tratamento conjunto de efluentes domésticos com efluentes vinícolas, estes efluentes podem ser tratados eficientemente.

Neste tipo de tratamento os efluentes domésticos podem funcionar como agente de diluição, uma vez que por serem menos concentrados permitem uma diluição da carga poluente da água residual vinícola (Brucculeri, *et al.*, 2005).

Brucculeri, *et al.* (2005), estudaram a possibilidade de co-tratamento de efluentes domésticos e vinícolas, num sistema que difere dos sistemas convencionais de lamas activadas no facto de existir um tanque de desnitrificação, que funciona apenas nos períodos vinícolas relativos à vindima e às trasfegas. Esta unidade de tratamento mostrou diferenças significativas ao nível do rendimento para diferentes concentrações de matéria orgânica. Obtendo maiores eficiências (cerca de 90%) no período da vindima (período em que o teor em matéria orgânica é maior) e eficiências relativamente mais baixas (cerca de 87%) para o restante período (período em que as águas residuais vinícolas são menos biodegradáveis).

Bolzonella, *et al.* (2007), estudaram um sistema de lamas activadas convencional para o tratamento misto obtendo uma remoção de CQO de cerca de 70%, registando-se um aumento da produção de lama nos períodos da vindima e de vinificação.

A aplicação de um pré-tratamento de ozonização facilita o tratamento da mistura de efluentes vinícolas e domésticos num sistema de tratamento municipal com um processo de lamas activadas (Beltrán, *et al.*, 2000 e 2001).

5. Materiais e Métodos

5.1 Caracterização Geral da Adega

O Departamento onde foi desenvolvida a presente dissertação está envolvido num projecto na área de tratamento de efluentes vinícolas juntamente com a Casa Agrícola Quinta da Casa Boa. Desta forma, para que fosse possível concretizar a parte experimental desta dissertação as amostras de efluentes foram recolhidas nesta adega.

A Casa Agrícola Quinta da Casa Boa, situada em Runa, pertencente à Região da Estremadura, é uma adega de pequena a média dimensão, vinificando anualmente cerca de 200000 L de vinho tinto.

Esta adega produz dois tipos de vinhos designados “Quinta da Casaboa” e “Casaboa”, tendo cada um especificidades no seu processo de vinificação.

Para a produção dos vinhos “Quinta da Casaboa” e “Casaboa”, após a recepção da uva, é feito um desengace de 80% e 50% dos cachos, respectivamente; segue-se o esmagamento e bombagem das massas vínicas para as cubas de fermentação até encher $\frac{3}{4}$ da cuba. No início da fermentação alcoólica são adicionadas leveduras. Durante esta fase é feito o controlo da temperatura (28 °C) e densidade. Para o controlo da temperatura a adega dispõe de um sistema de refrigeração. Esta fermentação dura entre 10 a 14 dias.

Terminada a fermentação alcoólica, inicia-se o processo de enchimento do restante $\frac{1}{4}$ da cuba que estava vazio (processo a que se dá o nome de *Cuvaison*), de modo a fazer-se uma maceração prolongada com o mosto já transformado em vinho. A seguir ao processo de *Cuvaison* eliminam-se as massas (1ª trasfega) e transfere-se o vinho para cubas de menor dimensão onde se realiza a fermentação maloláctica. Terminada esta fase ocorre a 2ª trasfega. Após esta clarificação, que ocorre em Janeiro/Fevereiro, inicia-se a prova e a realização dos lotes.

5.2 Amostragem

A parte experimental da dissertação de mestrado teve início durante o mês de Dezembro de 2007. Por essa razão, a recolha das amostras dos efluentes vinícolas foi efectuada durante a 2ª trasfega, que ocorreu em Fevereiro de 2008. Nesta fase, os vinhos são transferidos para outros depósitos e a fase sólida (borras) é removida. É nesta fase que se faz a prova e a realização dos lotes dos vinhos.

Duas das amostras de efluentes analisadas foram recolhidas em dois dias diferentes dentro do mesmo período de vinificação. O efluente recolhido no dia 12 de Fevereiro resultou de uma operação de destartarização de um depósito. E o efluente recolhido no dia 13 de Fevereiro resultou de uma operação de limpeza e desinfecção do mesmo depósito.

A recolha das amostras de águas residuais, para caracterização em laboratório, foi feita em vasilhames de polietileno de alta densidade (PEAD) de 25 L, e no laboratório para facilitar o seu armazenamento foram repartidos em frascos de PEAD entre 1,5 a 3 L, sendo armazenados à temperatura de 4 °C.

5.3 Caracterização das Amostras

5.3.1 Identificação das amostras

Os ensaios experimentais iniciaram-se com um efluente de 1ª trasfega (T_1), já caracterizado no laboratório onde decorreu este trabalho experimental. Assim, as amostras caracterizadas correspondem a 3 efluentes distintos (Quadro 5.1), dos quais dois foram provenientes da 2ª trasfega. Uma vez que, um dos efluentes continha borra, esta foi igualmente caracterizada. O terceiro efluente foi preparado laboratorialmente através da diluição a 6% do vinho “Quinta da Casaboa”. Este procedimento teve como objectivo ensaiar um efluente padrão que permitisse obter resultados reprodutíveis.

Quadro 5.1 – Identificação das amostras analisadas

Data	Código	Fase de laboração	Observação
17/10/2007	T_1	1ª Trasefega	Cedido para o presente trabalho.
17/10/2007	T_{1D}	1ª Trasefega	Diluição a 50% do efluente T_1 .
12/02/2008	T_2	2ª Trasefega	-
12/02/2008	T_{2D}	2ª Trasefega	Diluição a 10% do efluente T_2 .
13/02/2008	T_2'	2ª Trasefega	-
12/02/2008	B_{T2}	2ª Trasefega	Borra separada do efluente T_2 .
Sintético	S	-	Diluição a 6% do vinho “Quinta da Casaboa”

5.3.2 Caracterização analítica das amostras objecto de estudo

Para caracterizar os efluentes usados foram determinados os parâmetros referidos na Quadro 5.2 com base em Métodos Standard (A.P.H.A., 1998).

O efluente T₂ tinha muitos sólidos em suspensão designados por borra. Neste sentido, decidiu-se decantar o efluente e caracterizar a borra.

A borra foi separada do efluente T₂ da seguinte forma: primeiro homogeneizou-se a amostra, de seguida colocaram-se 1 L de efluente numa proveta e deixou-se sedimentar, e posteriormente removeu-se o sobrenadante e registou-se o volume de sólidos decantados.

Para caracterizar a borra determinaram-se os parâmetros referidos no Quadro 5.2.

Quadro 5.2 – Métodos para a determinação dos parâmetros (A.P.H.A., 1998)

Parâmetro	Breve Descrição do Método	Equipamentos	Nº do método/página
pH ^b	Electrometria	Potenciómetro, Hach Sension 4	4500-H ⁺ .B/4-86
Condutividade eléctrica ^b	Electrometria	Condutivímetro, Hach Sension 7	2510.B/2-46
Turvação	Método nefelométrico	Nefelómetro, TU1100 "Turbidity Meter"	2130.B/2-9
Sulfatos	Método turbidimétrico		4500-SO ₄ ²⁻ .E/4-178
Sólidos (ST ^d , SST, Voláteis e Não Voláteis) ^b	Gravimetria	Estufa Mufla, P-SELECTA	2540.B/2-54 2540.D/2-57 2540.E/2-58
Sólidos Sedimentáveis ^c	Teste volumétrico	Cone de Imhoff	-
CBO	Método manométrico	OxiTop	5210.D/5-9
CQO (bruto, centrifugado, coloidal)	Microtestes da Merck, método fotométrico, n.º 14555 e 14691.	Reactor, Aqua Lytic AL32 Fotómetro, Spectroquant NOVA 60, Merck	-
Azoto total	Microtestes da Merck, método fotométrico, n.º 613.		-
Azoto Kjeldahl ^a	Método Kjeldahl		4500-N.C/4-102
Azoto amoniacal ^b	Destilação da amostra, o destilado é recolhido em ácido bórico, que é depois titulado com ácido clorídrico.	P-SELECTA, Pro-Nitro	4500-NH ₃ .B/4-104
Azoto nítrico ^b	Método de eléctrodo específico para nitratos.		4500-NO ₃ ⁻ /4-106
Fósforo Total ^b	Microtestes da Merck, método fotométrico, n.º 14543.	Fotómetro, Spectroquant NOVA 60, Merck	4500-P.E/4-146
Fenóis totais	Microtestes da Merck, método fotométrico, n.º 14551.		-
Detergentes	Microtestes da Merck, método fotométrico, n.º 14697.		-
Cloretos	Volumetria	-	4500-Cl ⁻ .B/4-67
Elementos minerais ^b	Tratamento preliminar das amostras: digestão com ácido nítrico. ^a Espectrofotometria de absorção atómica.	Espectrofotómetro de absorção atómica.	3010/3-5

^a Procedimento utilizado apenas na caracterização da borra; ^b Parâmetros determinados para caracterização da borra; ^c Parâmetro determinado no ensaio de crescimento de biomassa; ^d Parâmetro determinado para caracterização da biomassa; ^e Determinado através da amostra centrifugada. Trata-se de um método de tratamento da amostra para a eliminação dos interferentes.

5.3.3 Construção da Constante k e L₀

Para determinar a constante da reacção (k) e o valor de CBO final (L₀) a partir de dados experimentais de CBO₂₈, relativos aos efluentes T₂, T₂' e S, utilizou-se o Método Gráfico de Thomas, devido à sua simplicidade. (Duarte, 2004)

A equação que traduz a variação da CBO com o tempo, também designada pela equação da taxa de CBO é dada por,

$$CBO_t = L_0(1 - e^{-kt}) \quad \text{equação 5.1}$$

Esta equação pode ser escrita de outra forma, tendo em conta a semelhança na expansão de série,

$$CBO_t = L_0(kt) \left[1 + \frac{1}{6}(kt) \right]^{-3} \quad \text{equação 5.2}$$

rearranjado,

$$\left(\frac{t}{CBO_t} \right)^{\frac{1}{3}} = \frac{1}{kL_0} + \frac{(k)^{\frac{2}{3}}}{6(L_0)^{\frac{1}{3}}}(t) \quad \text{equação 5.3}$$

Assim, é construído um gráfico com $\left(\frac{t}{CBO_t} \right)^{\frac{1}{3}}$ no eixo das ordenadas e t (tempo em dias) no eixo das abcissas. Resultando uma relação linear com equação y = Ax + B, onde A é a intercepção com o eixo yy e B é o declive.

A intercepção é dada por:

$$A = (kL_0)^{-\frac{1}{3}} \quad \text{equação 5.4}$$

O declive é definido por:

$$B = \frac{(kL_0)^{\frac{2}{3}}}{6(L_0)^{\frac{1}{3}}} \quad \text{equação 5.5}$$

Resolvendo a equação 5.4 em ordem a L₀^{1/3} e substituindo na equação 5.5, e resolvendo em ordem a k obtém-se:

$$k = 6 \left(\frac{B}{A} \right) \quad \text{equação 5.6}$$

Substituindo a equação 5.6 na equação 5.4 e resolvendo em ordem a L₀ obtém-se:

$$L_0 = \frac{1}{6(A^2)B} \quad \text{equação 5.7}$$

Para determinação das constantes da CBO com este método deve-se proceder da seguinte forma:

1º. Com os dados de experimentais de CBO para os vários valores de t (em dias),

calcular $\left(\frac{t}{CBO_t} \right)^{\frac{1}{3}}$ para cada dia;

2º. Construir um gráfico de $\left(\frac{t}{CBO_t} \right)^{\frac{1}{3}}$ versus t e desenhar a melhor recta;

- 3º. Determinar a ordenada na origem (A) e o declive (B);
- 4º. Calcular k e L_0 com base na equações 5.6 e 5.7, respectivamente.

5.4 Descrição do Reactor Aeróbio à Escala Laboratorial

A unidade de tratamento ilustrada na Figura 5.1 consiste num reactor cilíndrico de vidro com 1 L de volume, parcialmente imerso num banho-maria, contendo controlo de temperatura e uma bomba de arejamento ligada a um tubo imerso no interior do reactor, cuja extremidade continha uma pedra difusora.

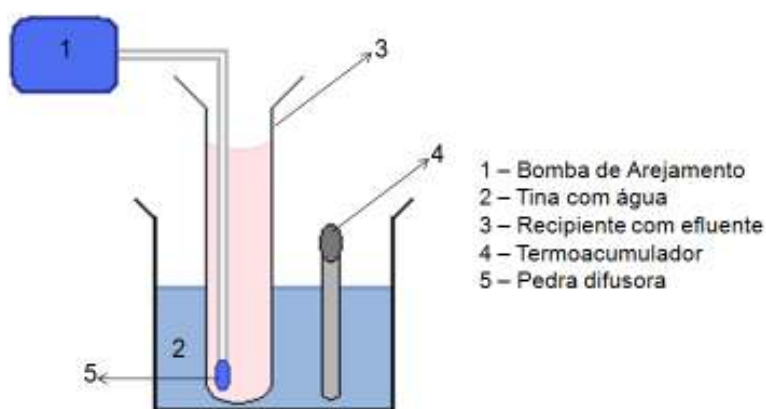


Figura 5.1 – Esquematização geral do reactor aeróbio à escala laboratorial usada nos ensaios experimentais.

O arejamento foi realizado 24 horas por dia com ciclos de 15 minutos de arejamento e 45 minutos de paragem. As condições de arejamento foram mantidas ao longo do desenvolvimento do trabalho.

A temperatura do banho foi mantida constante através de um termoacumulador, durante cada ensaio. As diferentes temperaturas de trabalho foram: 20, 25 e 30 °C.

O sistema de tratamento funcionou num período de 8 meses, em que cada ciclo de tratamento teve uma duração de 15 dias. Durante este tempo foram recolhidas amostras diárias para caracterizar em duplicado os seguintes parâmetros: o pH, a condutividade eléctrica, a temperatura, a CQO (bruto e centrifugado), os fenóis totais, a turvação, os sólidos suspensos totais, voláteis e fixos. No final de cada ciclo, o efluente tratado foi sujeito a um processo de decantação, em cone de Imhoff, e caracterizado.

A biomassa resultante dos ensaios foi caracterizada em termos de sólidos totais, voláteis e fixos.

5.5 Delineamento experimental

Esta fase da dissertação compreende a realização de ensaios de crescimento de biomassa (em regime contínuo) e ensaios de biodegradabilidade (em regime descontínuo).

Com os ensaios de crescimento de biomassa pretendeu-se obter biomassa adaptada a este tipo de efluente e na mesma fase de crescimento, que posteriormente foi utilizada para a inoculação dos reactores nos ensaios de biodegradabilidade.

5.5.1 Ensaio experimental de crescimento de biomassa, em contínuo

Para que os ensaios fossem realizados com uma biomassa já adaptada a este tipo de efluente e sempre na mesma fase crescimento, realizaram-se ensaios de crescimento de biomassa.

Estes ensaios decorreram num rector semelhante ao descrito no ponto 5.4, onde foi colocado 1 L de efluente S, com correcção de pH para 6,8, 0,1126 g/L de hidrogenofosfato de amónio ((NH₄)₂HPO₄) e 0,2273 g/L de ureia, de forma a razão CQO:N:P ser de 200:5:1 (considerada como ideal para os sistemas aeróbios). A biomassa inoculada proveio de um tratamento aeróbio de efluentes vinícolas, alvo de estudos de uma dissertação de Doutoramento desenvolvida no mesmo laboratório.

O ensaio de crescimento de biomassa iniciou-se à temperatura de 20 °C, com as mesmas condições de arejamento referidas no ponto 5.4. Diariamente, foram removidos volumes de caldo fermentativo e repostos com efluente S, a pH entre 6 e 7,5. Com o intuito de corrigir diariamente a relação CQO:N:P, foi preparada uma solução de 0,1126 g/L de hidrogenofosfato de amónio ((NH₄)₂HPO₄) e 0,2273g/L de ureia (Solução A).

Este ensaio ocorreu em três ciclos, caracterizados no Quadro 5.3.

Quadro 5.3 – Características dos ciclos do ensaio de crescimento de biomassa

Características	1º Ciclo	2º Ciclo	3º Ciclo
Volume de caldo fermentativo removido (ml)	75	100	100
Volume de Efluente S adicionado (ml)	75	100	100
Volume de Solução A adicionada (ml)	2	2,7	2,7
Duração do ensaio (dias)	23	22	27
Temperatura (°C)	20	20	25

O 2º ciclo corresponde à continuação do primeiro, tendo sido apenas modificado o regime de alimentação. Desta alteração resultou o aumento dos volumes de caldo fermentativo removido e de efluente S adicionado para 100 ml. Ao aumentar a quantidade de efluente S foi necessário aumentar o volume de solução A para 2,7 ml. Esta alteração foi realizada para otimizar o crescimento de biomassa. O 3º ciclo é a continuação do segundo, tendo-se alterado a temperatura de 20 °C para 25 °C. Esta alteração justifica-se pelo facto do reactor referente ao crescimento de biomassa estar no mesmo banho-maria que os reactores do ensaio de biodegradabilidade, acompanhando assim as mudanças de temperatura.

A quantidade de efluente removida era em seguida colocada num cone de Imhoff, sendo a biomassa decantada reposta novamente no reactor. O reactor funcionou em regime contínuo com recirculação de lama (ver figura 5.2).

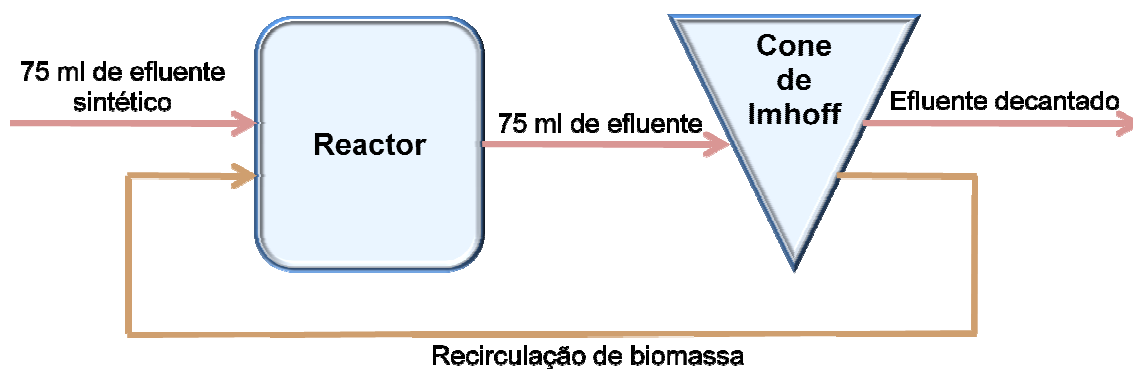


Figura 5.2 – Esquematização do ensaio de crescimento de biomassa.

Sete dias após o início do 2º ciclo foi feita uma purga de lama, perfazendo o volume de 20 ml para inocular os ensaios de biodegradabilidade.

5.5.2 Ensaio de biodegradabilidade do efluente vinícola em descontínuo

No presente trabalho foram realizados ensaios de biodegradabilidade, no reactor aeróbio semelhante ao descrito em 5.4. O reactor foi inoculado com diferentes volumes de biomassa, funcionando à temperatura de 20 °C, com o objectivo de otimizar a quantidade de biomassa. Depois de seleccionado o volume de biomassa a inocular realizaram-se ensaios em que se fixou o volume de biomassa e se fez variar a temperatura (20, 25 e 30 °C). Estes ensaios foram realizados entre a última semana de Janeiro e a primeira semana de Julho, sendo a sequência dos ensaios apresentada no Quadro 5.4 sob a forma de cronograma.

Quadro 5.4 – Cronograma dos ensaios experimentais realizados

Ensaio experimental	Jan.	Fev.	Mar.	Abr.	Mai.	Jun.	Jul.
Ensaio preliminar							
Optimização da quantidade de biomassa no reactor							
Optimização da temperatura no reactor							

Uma vez que os ensaios de crescimento de biomassa inicialmente não formaram biomassa suficiente, para os primeiros ensaios de biodegradabilidade foi utilizada biomassa proveniente de um sistema de tratamento aeróbio de microbolhas aplicado ao mesmo tipo de efluentes, alvo de estudo de uma dissertação de Doutoramento em desenvolvimento no mesmo laboratório.

Desta forma, estes ensaios decorreram com dois tipos de biomassa: o tipo de biomassa designado por A corresponde à biomassa cedida para este trabalho; e o tipo de biomassa designado por B corresponde à proveniente dos ensaios de crescimento de biomassa.

Inicialmente foi efectuado um ensaio preliminar, com efluente T_{1D} com o intuito de adquirir prática laboratorial e ter contacto com as diferentes técnicas de análise.

Após a realização do ensaio preliminar desenvolveram-se ensaios com diferentes volumes de biomassa. Após a optimização de quantidade de biomassa a inocular no reactor, efectuaram-se os ensaios a diferentes temperaturas (20, 25 e 30 °C). No Quadro 5.5 encontram-se descritas as diferentes condições dos ensaios de biodegradabilidade.

Quadro 5.5 – Características dos ensaios de biodegradabilidade

Efluente	Volume (L)	Tipo de biom.	Volume de Biom. (ml)	Correcção de pH	Adição de nutrientes	Temp. (°C)	n.º de ensaios	Data	Ensaio
T _{1D}	0,8	A	1,0	Sim, no início	Não	20	1	31.01. a 15.02.2008	Preliminar
T _{2D}	1	A	1,25	Sim, no início	Não	20	1	20.02. a 06.03.2008	Optimização da quantidade de biomassa
T _{2D}	1	A	10	Sim, no início	Não	20	2	20.02. a 06.03.2008 11.03. a 26.03.2008	
T _{2D}	1	A	20	Sim, no início	Não	20	1	11.03. a 26.03.2008	
S	1	A	10	Sim, durante o ensaio	Sim, no início	20	1	15.04. a 30.04.2008	
S	1	A	20	Sim, durante o ensaio	Sim, no início	20	1	16.04. a 30.04.2008	
S	1	B	10	Sim, durante o ensaio	Sim, no início	20	2	05.05. a 20.05.2008	Optimização da temperatura
S	1	B	10	Sim, durante o ensaio	Sim, no início	25	3	21.05. a 09.06.2008	
S	1	B	10	Sim, durante o ensaio	Sim, no início	30	3	16.06. a 01.07.2008	

5.6 Análise Estatística

A análise estatística dos resultados obtidos nos ensaios experimentais relativos à optimização da temperatura foi realizada através de uma análise de variância utilizando $\alpha=0,05$ com o *software STATISTICA* (versão 6) para Windows. Utilizou-se o teste de Newman-Keuls para a separação de médias ao mesmo nível de significância (α).

Os valores críticos da distribuição F, necessários para calcular os coeficientes de determinação (r^2) para diferentes níveis de significância (α), foram obtidos utilizando o *software XLISP-STAT* (versão 3.04) para Windows.

6. Resultados e Discussão

6.1 Caracterização das amostras

Neste subcapítulo apresentam-se as caracterizações das diferentes amostras recolhidas, nomeadamente dos efluentes líquidos (T_1 , T_2 , T_2' e S), da borra separada do efluente T_2 e da biomassa utilizada para inocular os reactores.

6.1.1 Caracterização dos efluentes líquidos

Para caracterizar os efluentes líquidos recolhidos determinaram-se vários parâmetros que se encontram resumidos nos Quadros 6.1 e 6.2.

Quadro 6.1 – Caracterização dos efluentes vinícolas recolhidos e comparação com os VLE

Parâmetros	Unidades	Efluente T_2	Efluente T_2'	Efluente S	D.L. 236/98 Anexo XVIII
pH		3,38	4,31	4,01	6,0 – 9,0
Condutividade	$\mu\text{S.cm}^{-1}$	2910	5700	607	–
Turvação	NTU	292500	8300	15	–
CQO	mg.L^{-1}				
Bruto		49639	26867	13283	150
Centrifugado		31506	21954	12751	
Coloidal		29699	n. d.	n. d.	
CBO ₅					40
Com inibidor		2824	6986	4530	
Sem inibidor		4514	7234	4997	
CBO ₁₀					–
Com inibidor		4514	7668	8807	
Sem inibidor		6780	8045	16371	
CBO ₂₈					–
Com inibidor		13540	14772	12448	
Sem inibidor		15240	14967	12491	
Sulfatos		4560,94	350,68	15,76	2000
Azoto total		185	140	17,3	15
Azoto amoniacal	$\text{mgNH}_4^+.\text{L}^{-1}$	n. d.	n. d.	2,0	10
Azoto nítrico	$\text{mgNO}_3^-.\text{L}^{-1}$	495	514,6	13,3	50

Quadro 6.2 – Continuação da caracterização dos efluentes vinícolas recolhidos e comparação com os VLE.

Parâmetros	Unidades	Efluente T ₂	Efluente T ₂ '	Efluente S	D.L. 236/98 Anexo XVIII
ST	g.L ⁻¹	21,533	18,325	1,317	–
SVT		18,853	10,278	1,023	–
SNVT		2,68	8,048	0,294	–
SST		13,90	9,025	0,129	0,060
SSVT		11,95	7,655	0,099	–
SSNVT		1,95	1,37	0,030	–
SDT		7,633	9,30	1,188	–
SDVT		6,903	2,623	0,924	–
SDNVT		0,732	6,677	0,264	–
Fenóis totais	mgfenol.L ⁻¹	35,2	29,9	15,4	0,5
Cloretos	mg.L ⁻¹	88,62	195	19,82	–
Fósforo total		150,7	35,7	3,02	10 3 ^a 0,5 ^b
Detergentes		n. d.	2,3	n. d.	2,0
Cálcio		132,5	34,7	3,54	–
Magnésio		47,3	43	5,63	–
Sódio		1800	695	21,6	–
Potássio		1320	214	88,2	–
Cobre		2,59	0,26	0,02	1,0

n. d. – não determinado; ^a em águas que alimentam lagoas ou albufeiras; ^b em lagoas ou albufeiras

Como se pode verificar nos Quadros 6.1 e 6.2 apesar dos efluentes T₂ e T₂' terem sido gerados no mesmo período de vinificação (2^a trasfega) apresentam grandes diferenças na sua composição. Comparando o efluente T₂' com o efluente T₂, o primeiro apresenta, entre outras características, menor CQO, maior CBO e menor teor em sólidos (ST e SST). Estas diferenças devem-se ao facto do efluente T₂ resultar da remoção física de resíduos (destartarização) de um depósito sem utilização de produtos químicos e o efluente T₂' ter sido originado numa operação de lavagem e desinfecção do mesmo depósito.

Com base nos dados dos Quadros 6.1 e 6.2 é visível que estes efluentes possuem valores acima dos limites recomendados para a descarga no meio hídrico, neste sentido não devem ser descarregados para o meio natural sem um tratamento prévio.

Alguns autores, como Beltrán, *et al.* (1999) e Fernández, *et al.* (2007) escolhem o índice de biodegradabilidade (razão CBO/CQO) para o estudo da biodegradabilidade de

uma água residual. Sendo um parâmetro vulgarmente utilizado, neste trabalho recorreu-se a este parâmetro para determinar a biodegradabilidade dos efluentes recolhidos (ver Quadro 6.3).

Para calcular este índice Fernández, *et al.* (2007) utiliza CBO_5 e Beltrán, *et al.* (1999), utiliza CBO_{10} . Segundo, Beltrán, *et al.* (1999) ao fim de 5 dias os microrganismos ainda não estão adaptados mas, por outro lado numa duração superior a 10 dias pode haver um maior consumo de oxigénio, provocado pela possível ocorrência de nitrificação alterando o valor de CBO.

Considerando os pressupostos enunciados por Beltrán, *et al.* (1999), a CBO foi determinada ao fim de 28 dias (para garantir que os microrganismos já estavam adaptados ao substrato) e para evitar interferência pela ocorrência da nitrificação foi utilizado um inibidor da nitrificação.

Quadro 6.3 – Índice de biodegradabilidade dos efluentes caracterizados

Índice de biodegradabilidade	Efluente T_2	Efluente T_2'	Efluente S
CBO_{28}/CQO_b	0,27	0,55	0,94

Como se pode constatar no Quadro 6.3 o efluente S é o que tem uma maior razão entre CBO e CQO_b , ou seja, maior biodegradabilidade. Estas diferenças de biodegradabilidade para os três efluentes analisados devem-se às suas composições serem distintas.

Com recurso ao Método Gráfico de Thomas, para cada um dos efluentes, calcularam-se as constantes associadas à Carência Bioquímica de Oxigénio (L_0 e K). Daqui resultaram os dados apresentados na Quadro 6.4 (ver gráficos no Anexo I, figuras I.1, I.2 e I.3).

Quadro 6.4 – Constante K e L_0 dos efluentes caracterizados

Parâmetros	Efluente T_2	Efluente T_2'	Efluente S
A	0,1129	0,0948	0,0997
B	0,0007	0,0011	0,0009
K	0,04	0,07	0,05
L_0	29523	16859	18630

Como se pode observar no Quadro 6.4, o efluente T_2 é o que tem a menor constante de reacção (K), demonstrando que é necessário mais tempo para ocorrer a sua degradação, logo tem baixa biodegradabilidade. Os efluentes T_2' e S apresentam maior constante K , sendo mais biodegradáveis em comparação com o efluente T_2 .

6.1.2 Caracterização da borra

O efluente T₂ possui uma concentração de sólidos em suspensão superior aos restantes, tal como a turvação. Neste sentido, propõe-se que efluentes deste tipo, sofram um pré-tratamento, por decantação por exemplo, antes de seguirem para o tratamento biológico. Como os tratamentos biológicos são mais indicados para removerem a matéria orgânica solúvel, a adição de um teor elevado de partículas em suspensão não irá contribuir para o aumento da eficiência de tratamento. Por outro lado, existe a necessidade de encontrar um destino ambientalmente correcto para este resíduo, nomeadamente a compostagem, quando misturados com outros resíduos orgânicos ou em alternativa poder-se-á conduzir este subproduto para recuperação de tartaratos (Walsdorff e Kraayenburg, 2004).

Da decantação de 1 L do efluente T₂ obtiveram-se 146 ml de borra. Para conhecer a composição da borra determinaram-se alguns parâmetros (ver Quadro 6.5).

Quadro 6.5 - Caracterização da borra extraída do efluente T₂

Parâmetro	Unidades	Borra
pH		2,53
Condutividade	mS.cm ⁻¹	2,04
Fósforo total	mg.L ⁻¹	761,25
Azoto kjeldahl	mgN _k .L ⁻¹	161,67
Azoto amoniacal	mgN-NH ₄ ⁺ .L ⁻¹	688,43
Azoto nítrico	mgN-NO ₃ ⁻ .L ⁻¹	87,15
Sólidos totais (ST)		180,195
Sólidos Voláteis totais	g.L ⁻¹	166,802
Sólidos Fixos totais		13,393
Sólidos suspensos totais (SST)		164,739
SS Voláteis totais	g.L ⁻¹	153,380
SS Fixos totais		11,359
Sólidos dissolvidos totais (SDT)		15,456
SD Voláteis totais	g.L ⁻¹	13,442
SD Fixos totais		2,034
Sólidos sedimentáveis	mlS/S.L ⁻¹	146
Cálcio	g.Kg ⁻¹ m. s.	10,15
Magnésio		1,14
Sódio		0,66
Potássio		152,84
Cobre		3,72

Dada a dificuldade de pipetar a borra, devido à adesão das partículas às paredes das pipetas, determinou-se a sua densidade, do qual se obteve um valor de, aproximadamente $1,15 \text{ g.cm}^{-3}$.

6.1.3 Caracterização da biomassa

A biomassa utilizada para inocular os ensaios experimentais foi caracterizada em termos de sólidos totais (voláteis e não voláteis), ver Quadro 6.6. A biomassa A corresponde à biomassa cedida para a realização dos primeiros ensaios, a biomassa B corresponde a biomassa proveniente do ensaio de crescimento de temperatura que ocorreu a diferentes temperaturas.

Quadro 6.6 – Caracterização da biomassa utilizada nos ensaios

Parâmetro	Unidade	Biomassa A	Biomassa B	
			20 °C	25 °C
Sólidos totais	g.L^{-1}	16,44	10,81	14,51
Sólidos voláteis totais	g.L^{-1}	14,14	8,96	12,64
Sólidos não voláteis totais	g.L^{-1}	2,3	1,85	1,87

6.2 Ensaio de Crescimento de Biomassa, em Contínuo

Foram determinados os sólidos suspensos totais, para medir de uma forma indirecta os microrganismos que se formam no interior do reactor. Este ensaio tinha um teor em SST de $1,98 \text{ g.L}^{-1}$, em SSVT de $1,69 \text{ g.L}^{-1}$ e em SSNVT de $0,29 \text{ g.L}^{-1}$.

Perante os valores anteriores, é visível que inicialmente os ensaios não formaram muita lama, pensa-se que esta situação deveu-se a não existirem as condições propícias ao crescimento de biomassa (pH e CQO/N/P). Sendo assim, o pH foi corrigido para valores entre 6 e 7,5 e foram corrigidos os teores de azoto e fósforo respeitando a razão CQO/N/P = 200/5/1.

Após a mudança de temperatura de 20 °C para 25 °C verificou-se alterações na biomassa. As diferenças observaram-se ao nível da decantabilidade e morfologia. A decantação da biomassa formada a 25 °C era mais lenta e mais difícil, uma vez que se formavam espaços intersticiais no interior da biomassa, onde provavelmente é absorvido

material coloidal, tornando-a menos densa. Em termos da morfologia, esta lama apresentava uma coloração clara (como se pode observar na figura 6.1) e em forma de flocos.



Figura 6.1 – Decantação do efluente tratado. Pormenor da biomassa produzida a 25 °C.

6.3 Ensaios de Biodegradabilidade do efluente vinícola, em descontínuo

Os ensaios de biodegradabilidade iniciaram-se com a realização de um ensaio preliminar. Seguindo-se os ensaios desenvolvidos com o objectivo de otimizar a quantidade de biomassa a inocular o reactor. Após seleccionado o volume de biomassa a utilizar realizaram-se ensaios experimentais com o objectivo de otimizar as condições de temperatura de funcionamento do sistema de tratamento.

6.3.1 Ensaio preliminar

Com o objectivo de adquirir prática laboratorial, ter contacto com as diferentes técnicas de análise e com um sistema de tratamento aeróbio descrito em 5.4, realizou-se um ensaio preliminar.

Como a parte experimental desta dissertação iniciou-se num período em que não havia geração de efluentes na adega, este ensaio foi realizado utilizando um efluente de 1ª trasfega já caracterizado em laboratório (objecto de estudo de uma dissertação de Doutoramento). Este ensaio foi preparado com efluente T_{1D}, inoculando com 1 ml de biomassa A, a uma temperatura de 20 °C. Foram recolhidas amostras diárias, durante 15 dias, para caracterização do caldo fermentativo. Estas análises foram efectuadas em

duplicado. No Quadro 6.7 são apresentados os valores médios para cada parâmetro determinado.

Quadro 6.7 – Evolução do ensaio ao longo de 15 dias com efluente T_{1D}, 1 ml de biomassa A, a 20 °C

t	pH	Condutividade eléctrica (µS/cm)	Temperatura (°C)	CQO Bruto (mg/L)	CQO Centrifugado (mg/L)	Fenóis totais (mg/L)	SST (g/L)
0	4,42*	1326	18,4	6569	6234	n. d.	1,025
1	4,21	1521	20,0	5391	4727	8,67	0,455
4	2,15*	1676	19,4	4199	3909	7,29	0,310
6	3,87*	1927	19,1	3920	3624	5,84	0,390
7	4,23	1996	18,7	3124	3031	3,58	0,355
8	4,84	1972	19,4	2932	2548	2,86	0,380
11	7,83	1996	19,0	2752	2374	2,28	0,405
12	8,45	2010	18,8	1427	1286	2,01	0,395
13	9,04	2020	18,8	1373	1142	1,75	0,345
14	7,81	2070	18,0	1295	1081	1,43	0,390
15	8,68	2160	19,4	1148	931	1,17	1,085

n. d. – não foi determinado; * - valor de pH antes da correcção.

Neste ensaio, inicialmente, o pH teve tendência para diminuir. Para contrariar esta tendência o pH foi corrigido (para pH = 6) com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH), as correcções foram efectuadas nos dias 0, 4 e 6. Com a correcção do pH provocou-se o aumento da condutividade eléctrica (ver Quadro 6.7), devido a aumentar a concentração de iões em solução.

Relativamente à CQO (bruto e centrifugado) e à concentração de fenóis totais verifica-se uma diminuição gradual (ver Figuras 6.2 e 6.3).

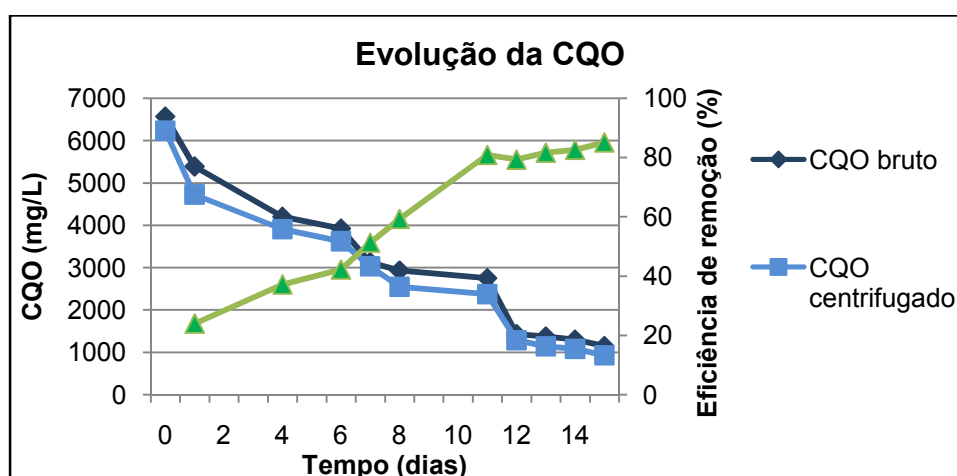


Figura 6.2 – Evolução da CQO e eficiência de remoção de CQO_c ao longo de 15 dias no ensaio preliminar (efluente T_{1D}, 1 ml de biomassa A, a 20 °C).

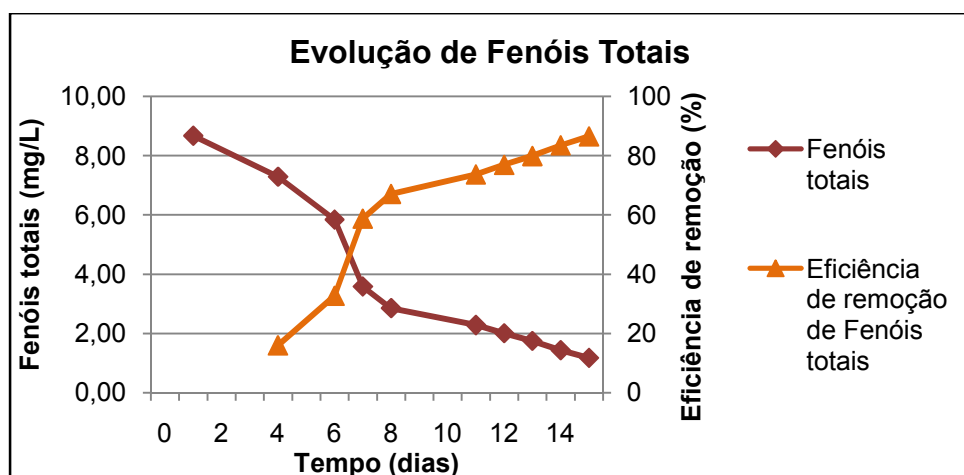


Figura 6.3 – Evolução dos fenóis totais e respectiva eficiência de remoção ao longo de 15 dias no ensaio preliminar (efluente T_{1D}, 1 ml de biomassa A, a 20 °C).

Com este ensaio obtiveram-se eficiências de remoção de CQO_c e de Fenóis totais elevadas, cerca de 85,1% e 86,5%, respectivamente (ver Quadro II.1, no Anexo II).

6.3.2 Optimização da quantidade de biomassa no reactor

Após a conclusão do ensaio preliminar, seguiram-se outros ensaios realizados com o efluente T_{2D}, a uma temperatura de 20 °C para diferentes volumes de biomassa A (1,25; 10 e 20 ml). Estes ensaios foram realizados com o objectivo de determinar qual a quantidade de biomassa que permitiria uma melhor eficiência da degradação do efluente, no sistema de tratamento aeróbio descrito em 5.4.

Para todos os ensaios houve a necessidade de corrigir o pH para valores entre 6 e 7,5, pois este tinha tendência a diminuir ao longo do ensaio, podendo afectar a actividade microbiana. Com estas correcções de pH a condutividade eléctrica aumentou significativamente, uma vez que com a adição de NaOH elevou-se a concentração de sais em solução.

A temperatura teve algumas flutuações devido à influência da temperatura exterior, no entanto essas variações nunca foram além de ± 2 °C.

O primeiro ensaio realizado foi com volume de biomassa A de 1,25 ml. Foram recolhidas amostras diárias, durante 15 dias, para caracterização do caldo fermentativo. Estas análises foram efectuadas em duplicado, obtendo-se os resultados médios apresentados no Quadro 6.8.

Quadro 6.8 – Evolução do ensaio ao longo de 15 dias com efluente T_{2D}, 1,25 ml de biomassa A, a 20 °C.

t	pH	Condutividade eléctrica (µS.cm ⁻¹)	Temperatura (°C)	CQO Bruto (mg.L ⁻¹)	CQO Centrifugado (mg.L ⁻¹)	Fenóis totais (mg.L ⁻¹)	SST (g/L)	SSVT (g/L)
0	4,92*	490	19,1	4438	3012	4,03	1,45	n. d.
1	4,01	502	19,9	4123	2419	4,51	1,56	n. d.
2	3,61*	516	20,6	3825	1979	5,04	1,91	n. d.
5	4,17	517	19,5	3380	1536	9,26	1,49	n. d.
6	4,31	518	20,6	3310	1007	7,52	1,52	n. d.
7	3,21	516	20,3	2708	942	6,39	1,78	1,72
8	3,62*	511	20,0	2798	869	5,37	1,56	1,48
9	4,78	541	20,1	2961	823	5,30	1,77	1,77
12	4,47	517	20,2	2795	586	4,91	1,80	1,70
13	4,38	520	20,0	2816	576	4,79	1,82	1,82
14	4,75	531	18,9	3081	561	5,26	1,73	1,66
15	5,2	534	19,4	3039	525	4,68	1,52	1,51

n. d. – não foi determinado; * - valor de pH antes da correcção.

No ensaio com 1,25 ml de biomassa, inicialmente, o pH teve tendência para diminuir, tal como no ensaio anterior. O método de correcção do pH foi o mesmo que no ensaio anterior, sendo efectuado nos dias 0, 2 e 8. Com a correcção do pH provocou-se o aumento da condutividade eléctrica (ver Quadro 6.8).

Relativamente à CQO bruto nota-se alguma instabilidade, isto deve-se a ser um efluente com borra e muitos sólidos em suspensão, podendo causar erros durante a análise do parâmetro. Relativamente à CQO da amostra centrifugada notou-se uma remoção gradual.

Como se pode observar no Quadro 6.8, ao longo de 15 dias, verificou-se que existiam algumas oscilações na concentração de fenóis totais, sendo nos dias 5, 6 e 7 onde se registaram as maiores concentrações de fenóis totais. Estas oscilações deveram-se, fundamentalmente, ao facto deste efluente possuir elevada quantidade de matéria corada em suspensão, havendo a possibilidade de existirem fenómenos de adsorção/desorção levando a um aumento da concentração em fenóis totais.

Mais uma vez registou-se uma instabilidade ao nível dos sólidos suspensos.

O ensaio seguinte diz respeito ao ensaio de biodegradabilidade com inoculação de 10 ml de biomassa A, em efluente T_{2D}, a 20 °C. Foram recolhidas amostras diárias, durante 15 dias, para caracterização do caldo fermentativo. Como este ensaio decorreu em dois reactores, as médias apresentadas no Quadro 6.9 dizem respeito a 4 amostras.

Quadro 6.9 – Evolução do ensaio ao longo de 15 dias com efluente T_{2D}, 10 ml de biomassa A, a 20 °C.

t	pH	Condutividade eléctrica (µS/cm)	Temperatura (°C)	CQO Bruto (mg.L ⁻¹)	CQO Centrifugado (mg.L ⁻¹)	Fenóis totais (mg.L ⁻¹)	SST (g/L)	SSVT (g/L)
0	3,97*	830	19,5	7247	3187	5,94	5,60	9,24
1	3,62	722	19,8	6988	2640	6,97	5,14	8,27
2	3,49	735	20,5	6822	2327	7,72	4,72	7,31
3	2,95*	928	20,2	9843	2232	11,40	10,6	10,36
5	4,29	552	19,8	3337	1193	5,48	n. d.	n. d.
6	4,05	732	20,3	6926	1275	7,99	6,46	11,04
7	3,76	728	20,1	5871	1080	7,59	6,20	6,03
8	3,76	729	19,7	6485	966	7,04	6,11	5,89
9	4,53	738	20,0	5235	780	4,90	6,61	6,42
12	5,23	549	20,5	2892	512	4,38	n. d.	n. d.
13	5,24	549	20,0	3120	507	4,41	n. d.	n. d.
14	4,95	744	18,9	6875	733	6,92	6,90	6,65
15	5,40	736	19,0	6367	780	5,28	6,82	6,84

n. d. – Não foi determinado; * - valor de pH antes da correcção.

Neste ensaio, inicialmente, o pH teve tendência para diminuir, tal como no ensaio anterior. Para este ensaio também foi efectuada a correcção do pH, nos dias 0 e 3.

Relativamente aos parâmetros CQO (bruto e centrifugado) e fenóis totais registou-se o mesmo comportamento descrito no ensaio com 1,25 ml de biomassa.

Tal como no ensaio anterior, verificou-se uma oscilação do teor em SST ao longo do tempo.

Segue-se o ensaio realizado com efluente T_{2D}, volume de biomassa A de 20 ml, a uma temperatura de 20 °C. Foram recolhidas amostras diárias, durante 15 dias, para caracterização do caldo fermentativo. Estas análises foram efectuadas em duplicado, obtendo-se os resultados médios apresentados no Quadro 6.10.

Quadro 6.10 – Evolução do ensaio ao longo de 15 dias com efluente T_{2D}, 20 ml de biomassa A, a 20 °C

t	pH	Condutividade eléctrica (µS.cm ⁻¹)	Temperatura (°C)	CQO Bruto (mg.L ⁻¹)	CQO Centrifugado (mg.L ⁻¹)	Fenóis totais (mg.L ⁻¹)	SST (g/L)	SSVT (g/L)
0	3,46	931	19,7	9798	3431	7,79	7,80	7,50
1	3,29	939	20,0	8714	3211	8,84	4,52	4,34
2	3,20	943	20,5	9922	2765	9,46	6,40	6,14
3	2,97*	965	20,2	8563	2367	11,01	5,28	5,10
6	3,66	961	20,2	4810	1220	10,12	3,53	3,45
7	3,53	963	19,9	4726	1563	9,61	2,78	2,65
8	3,48	979	19,3	3741	1464	10,06	3,16	3,04
9	3,42*	1047	19,7	3187	1127	9,75	1,79	1,67
14	4,25	1044	18,5	1334	962	10,81	0,47	0,35
15	4,47	972	19,7	6431	939	10,64	4,20	4,11

* - valor de pH antes da correcção.

Neste ensaio, procedeu-se à correcção do pH no dia 3 e 9. Deste procedimento registaram-se os mesmos efeitos já descritos para os ensaios apresentados anteriormente.

Relativamente aos parâmetros CQO (bruto e centrifugado), fenóis totais e sólidos suspensos registou-se o mesmo comportamento descrito nos ensaios com 1,25 e 10 ml de biomassa.

A partir destes resultados obtidos para as várias quantidades de biomassa determinaram-se as eficiências de remoção de CQO ao fim de 15 dias, apresentadas no Quadro 6.11 (ver detalhes no Quadro II.2, no Anexo II).

Quadro 6.11 – Teores de CQO_c e de fenóis totais e eficiências de remoção de CQO para os ensaios com diferentes volumes de biomassa A, efluente T_{2D}, a 20 °C

Parâmetro	Volume de biomassa (ml)		
	1,25	10	20
CQO centrifugado inicial (mg.L ⁻¹)	3012	3187	3431
CQO centrifugado final (mg.L ⁻¹)	525	780	939
Fenóis totais inicial (mg.L ⁻¹)	4,03	5,94	7,79
Fenóis totais final (mg.L ⁻¹)	4,68	5,28	10,64
Eficiência de remoção de CQO _c (%)	82,5	77,7	72,6

Os ensaios experimentais com volumes de biomassa de 1,25 e de 10 ml iniciaram-se com teores de CQO e de fenóis totais muito semelhantes. Ao comparar estes ensaios com o ensaio desenvolvido com 20 ml de biomassa, verificou-se que este tinha iniciado com níveis

mais elevados de CQO e de fenóis totais. Pensa-se que seja este o motivo pelo qual a eficiência de remoção de CQO no reactor com 20 ml de biomassa tenha sido mais baixa.

Como se pode verificar no Quadro 6.11, nestes ensaios não se registou remoção de fenóis totais, este facto deve-se a nestes ensaios, ao longo dos 15 dias, a concentração de fenóis totais ter oscilado muito.

Ao fim de 15 dias, para as três situações, registaram-se boas eficiências de remoção de CQO cerca de 82,5%, 77,7% e 72,6% para os volumes de biomassa de 1,25 ml, 10 ml e 20 ml, respectivamente.

Com base nos valores das eficiências de remoção de CQO ao longo de 15 dias construiu-se o gráfico da figura 6.4. Este gráfico constitui uma ferramenta importante para a selecção da biomassa ideal para o tratamento do efluente utilizado.

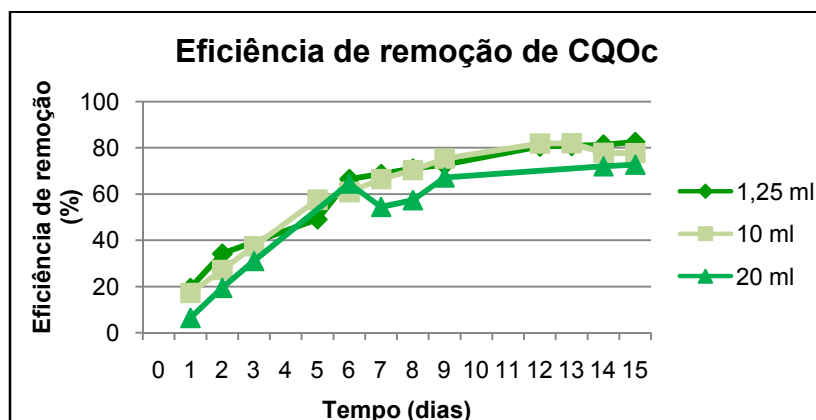


Figura 6.4 – Eficiência de remoção de CQO_c para os ensaios com diferentes volumes de biomassa A, efluente T_{2D}, a 20 °C.

Pela análise do gráfico (figura 6.4) verifica-se que ao longo dos 15 dias as eficiências de remoção de CQO para os volumes de 1,25 e de 10 ml têm uma evolução semelhante, tendo rendimentos muito próximos. Relativamente ao ensaio com 20 ml de biomassa, a partir do dia 6 ocorreu uma evolução diferente dos outros ensaios, tendo um rendimento inferior.

Embora o efluente usado tenha sido o mesmo, constatou-se que fazendo as mesmas diluições, estas apresentavam valores com algumas diferenças em vários parâmetros, nomeadamente, CQO, fenóis totais e SST. Esta situação é justificada pelo facto do efluente T₂ conter muitos sólidos em suspensão, designadamente borra, prejudicando assim, o desempenho do reactor. Continuar com este efluente significaria que haveria mais uma variável, a qual não haveria forma de controlar. Sendo assim, nos ensaios seguintes utilizou-se um efluente sintético elaborado a partir da diluição a 6% de vinho produzido na Casa Agrícola Quinta da Casa Boa, uma vez que este é um produto estabilizado, não havendo alterações ao nível da composição num período de tempo mais longo (tempo da execução

dos ensaios experimentais). A diluição escolhida deveu-se ao facto de se pretender iniciar os ensaios com um teor de CQO semelhante ao que se iniciou nos ensaios anteriores.

Sendo assim, com o objectivo de obter resultados reprodutíveis decidiu-se continuar os ensaios de optimização da quantidade de biomassa com efluente preparado laboratorialmente, com a designação S. Com este efluente realizaram-se dois ensaios de optimização da quantidade de biomassa, um ensaio com 10 ml e outro com 20 ml de biomassa.

O primeiro ensaio preparado com efluente S, foi inoculado com 10 ml de biomassa A, decorrendo a uma temperatura de 20 °C. Foram recolhidas amostras diárias, durante 15 dias, para caracterização do caldo fermentativo. Estas análises foram efectuadas em duplicado, obtendo-se os resultados médios apresentados no Quadro 6.12.

Quadro 6.12 – Evolução do ensaio ao longo de 15 dias com efluente S, 10 ml de biomassa A, a 20 °C

t	pH	Condut. ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Temp. (°C)	Turvação (NTU)	CQO Bruto (mg/L)	CQO Centrif. (mg/L)	Fenóis totais (mg/L)	SST (g/L)	SSVT (g/L)
0	5,03	321	19,9	403	10018	9877	17,30	0,85	0,56
1	4,02	338	20,6	553	9819	9801	16,77	0,78	0,65
2	2,46*	358	20,2	625	9738	9217	16,74	0,84	0,73
3	3,58	457	19,8	672	8488	7970	17,00	0,85	0,80
6	2,88*	509	19,6	695	6452	5910	14,49	0,90	0,80
7	3,70	977	19,9	809	6099	5458	14,17	1,00	0,91
8	3,73	939	20,2	927	5783	5139	13,42	0,89	0,86
9	3,81	951	20,7	906	5398	4617	13,03	0,83	0,79
13	4,00	958	21,0	860	3765	3401	16,12	0,51	0,49
14	4,15	982	21,0	1235	3587	3000	19,10	1,02	0,75
15	4,87	963	20,5	1313	3238	2801	20,69	n. d.	n. d.

n. d. – Não foi determinado; * - valor de pH antes da correcção.

Neste ensaio procedeu-se à correcção de pH dos dias 0, 2 e 6, provocando o aumento da condutividade eléctrica.

Como se pode observar no Quadro 6.12 a CQO (bruto e centrifugado) sofre uma redução gradual, mas o mesmo não se observa para os fenóis totais. A concentração de fenóis totais é muito instável durante o tratamento, observando-se a mesma situação registada nos ensaios de optimização da quantidade de biomassa realizados anteriormente.

Os sólidos suspensos ao longo dos 15 dias de tratamento não sofrem grandes alterações, indicando que não há formação de lama em grandes proporções.

O ensaio seguinte diz respeito ao ensaio com inoculação de 20 ml de biomassa A, em efluente S, a 20 °C. Foram recolhidas amostras diárias, durante 15 dias, para caracterização do caldo fermentativo. Estas análises foram efectuadas em duplicado, obtendo-se os resultados médios apresentados no Quadro 6.13.

Quadro 6.13 – Evolução do ensaio ao longo de 15 dias com efluente S, 20 ml de biomassa A, a 20 °C

t	pH	Condut. ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	Temp. (°C)	Turvação (NTU)	CQO Bruto (mg.L^{-1})	CQO Centrifugado (mg.L^{-1})	Fenóis totais (mg.L^{-1})	SST (g/L)	SSVT (g/L)
0	4,10	369	20,7	975	10036	9964	14,01	0,98	0,90
1	2,56*	332	20,4	1065	9825	9765	13,94	1,04	0,91
2	3,82	353	19,9	1028	9825	9759	12,84	1,14	1,11
5	2,94*	443	19,5	1415	7858	7762	14,93	1,52	1,36
6	3,53	706	20,2	1836	7506	6873	14,16	1,35	1,27
7	3,50	693	20,3	1890	7389	6066	21,89	1,34	1,32
8	3,45	702	20,9	1976	6849	5485	12,65	1,40	1,35
12	3,57	679	21,0	2354	5316	3717	11,45	1,42	1,36
13	3,72	683	21,0	2406	4840	3533	15,83	1,70	1,30
14	4,42	675	20,5	2575	4196	2840	15,20	n. d.	n. d.

n. d. – Não foi determinado; * - valor de pH antes da correcção.

Neste ensaio também foi necessário realizar a correcção do pH, nos dias 1 e 5.

Para os parâmetros CQO (bruto e centrifugado), fenóis totais e SST registou-se o mesmo comportamento, ao longo do tempo, observado no ensaio experimental anterior.

Com base nos valores médios de eficiências de remoção de CQO, ao longo de 15 dias, construiu-se o gráfico da figura 6.5. Este gráfico constituiu uma ferramenta importante para a selecção da biomassa ideal para o tratamento do efluente utilizado.

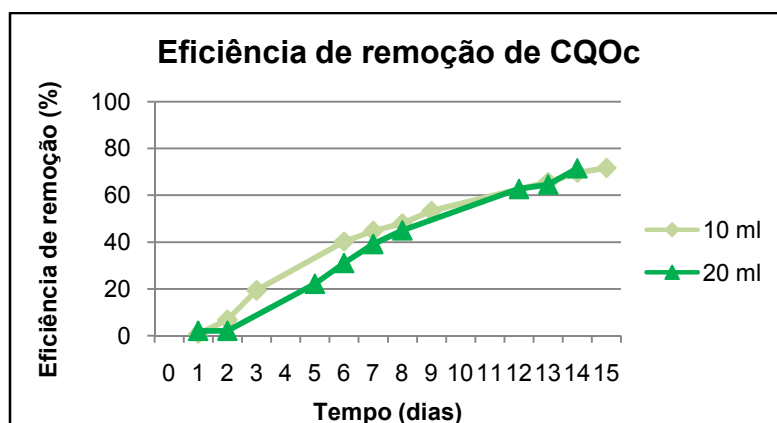


Figura 6.5 – Comparação da eficiência de remoção de CQO_c para os ensaios com efluente S, volumes de biomassa A de 10 e 20 ml, a 20 °C.

Como é visível na figura 6.5, os ensaios iniciaram com uma remoção de CQO muito próxima, e ao fim do 13º dia também apresentam uma remoção de CQO muito próxima.

Entre os dias 2 e 8 o ensaio com volume de biomassa de 10 ml apresentou uma maior eficiência de remoção de CQO. Entre os dias 9 e 12 não é possível estabelecer comparação porque não existem dados de cada uma das situações. Nos dias 1, 13 e 14 as eficiências de remoção de CQO são muito semelhantes.

Para ambos os casos não se registou remoção de fenóis totais no fim do ciclo de tratamento.

A partir dos resultados obtidos para os diferentes volumes de biomassa determinaram-se as eficiências de remoção de CQO, apresentadas no Quadro 6.14 (ver Quadro II.3, no Anexo II).

Quadro 6.14 – Composição em CQO e fenóis totais e eficiência de remoção de CQO_c nos ensaios com efluente S e diferentes volumes de biomassa A, a 20 °C

Parâmetros	Volume = 10 ml		Volume = 20 ml	
	Inicial	Final	Inicial	Final
CQO centrifugado (mg.L ⁻¹)	9877	3000	9964	2840
Fenóis totais (mg.L ⁻¹)	17,30	19,10	14,01	15,20
Eficiência de remoção de CQO _c (%)	69,6		71,4	

Relativamente aos parâmetros CQO e fenóis totais, estes ensaios iniciaram com níveis de CQO semelhantes, mas diferentes em termos da concentração em fenóis totais.

Visto que, não houve remoção de fenóis totais em ambos os ensaios, o critério de selecção do volume de biomassa a utilizar consiste apenas na eficiência de remoção de CQO. No fim do ciclo de tratamento verificou-se que as eficiências de remoção de CQO eram muito próximas (diferença inferior a 2%). Assim, optou-se pelo menor volume de biomassa (10 ml) para inocular o reactor nos ensaios de optimização da temperatura.

6.3.3 Optimização da temperatura no reactor

Considerando os procedimentos anteriores optou-se pelo volume de 10 ml de biomassa B, utilizando-se o efluente S. Mantiveram-se as condições de arejamento para as diferentes temperaturas estudadas (20, 25 e 30 °C).

Tal como nos ensaios anteriores, para as diferentes temperaturas registou-se a diminuição do pH, desta forma foi necessário corrigir o pH para que não existir afectação na actividade microbiana. Esta diminuição de pH é justificada pela formação de ácidos resultantes da degradação de açúcares constituintes do efluente. Com a correcção do pH com NaOH (hidróxido de sódio) há um aumento acentuado da condutividade eléctrica.

A temperatura dentro do reactor mantém-se relativamente constante para os 3 valores de temperatura, apesar dos efeitos das variações da temperatura exterior.

O primeiro ensaio realizado decorreu a uma temperatura de 20 °C. Foram recolhidas amostras diárias, durante 15 dias, para caracterização do caldo fermentativo. Como este ensaio decorreu em dois reactores, as médias apresentadas no Quadro 6.15 dizem respeito a 4 amostras. Estudou-se a evolução dos parâmetros analisados no caldo fermentativo ao longo dos 15 dias de tratamento, de forma a relacionar se as diferenças, quando existentes, com o tempo do ciclo de tratamento.

Quadro 6.15 – Efeito médio da interacção efluente S x tempo do ciclo de tratamento sobre cada um dos parâmetros estudados, para o ensaio com 10 ml de biomassa B, a 20 °C

t	pH	Condutividade eléctrica ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Temperatura (°C)	CQO bruto ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	CQO centrifugado ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Fenóis totais ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
0	6,66 bc*	553 a	21,0 bc	14509 a	13985 a	12,97 ab
1	5,72 a	618 a	21,6 e	13791 a	12830 a	11,98 ab
2	4,99 a	619 a	21,8 f	11138 a	10715 a	11,16 abd
3	5,16 a	667 a	21,0 c	10206 a	9401 a	12,87 ab
4	6,58 bc	2390 c	21,0 bc	12868 a	11283 a	11,23 abcd
7	5,71 a	2575 c	20,3 a	10668 a	9912 a	14,33 b
8	5,51 a	2635 c	20,6 d	9123 a	8482 a	13,66 ab
9	6,40 b	3610 d	20,3 a	8353 a	7781 a	12,95 ab
10	7,20 cd	4130 bd	20,4 a	8367 a	7524 a	10,03 abcd
11	7,35 d	4590 b	20,3 a	7987 a	6959 a	9,14 acd
14	8,27 e	4665 b	20,7 d	7580 a	6450 a	6,96 cd
15	8,26 e	4695 b	20,9 b	7089 a	6766 a	7,12 c

* as médias com a mesma letra para cada parâmetro, não apresentam diferenças significativas entre si para $\alpha = 0,05$

Verificou-se inicialmente para este ensaio que o pH tinha tendência para diminuir (facto verificado em ensaios anteriormente apresentados). Por este motivo, efectuaram-se correcções de pH com hidróxido de sódio (NaOH) nos dias 0, 4 e 9, adição que também contribuiu para o aumento da condutividade eléctrica.

Ao observar o Quadro 6.15 parece existir uma diminuição gradual ao longo do tempo relativamente à CQO (bruto e centrifugado); no entanto, verificou-se que ambos os parâmetros não apresentaram diferenças significativas ($\alpha=0,05$) ao longo do tempo.

Relativamente aos fenóis totais verifica-se que o ciclo de tratamento termina com uma concentração de fenóis totais significativamente diferente da inicialmente registada, mostrando uma redução de cerca de 45% (ver Quadro III.1, no Anexo III).

Segue-se o ensaio de optimização da temperatura a 25 °C. Foram recolhidas amostras diárias, durante 15 dias, para caracterização do caldo fermentativo. Como este ensaio decorreu em três reactores, as médias apresentadas no Quadro 6.16 dizem respeito a 6 amostras. Estudou-se a evolução dos parâmetros analisados no caldo fermentativo ao longo dos 15 dias de tratamento, de forma a relacionar as diferenças, quando existentes, com o tempo do ciclo de tratamento.

Quadro 6.16 – Efeito médio da interacção efluente S x tempo do ciclo de tratamento sobre cada um dos parâmetros estudados, para o ensaio com 10 ml de biomassa B, a 25 °C

t	pH	Condutividade eléctrica ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	Temperatura (°C)	CQO bruto (mg.L^{-1})	CQO centrifugado (mg.L^{-1})	Fenóis totais (mg.L^{-1})
0	5,29 c*	693 b	24,1 a	14678 e	10751 b	12,99 c
2	5,92 bc	861 bcd	24,8 a	12905 d	10412 b	11,75 c
3	7,49 ab	680 bc	26,8 c	9581 c	8883 b	11,91 c
5	7,22 ab	1356 ad	22,2 b	4174 ab	1897 a	7,09 b
6	8,98 a	1431 ad	25,1 a	3600 ab	1027 a	5,35 ab
7	7,62 ab	1219 acd	25,2 a	5407 b	2781 a	6,37 ab
8	8,93 a	1506 a	24,7 a	3365 ab	698 a	4,02 ab
9	9,04 a	1521 a	25,2 a	3319 ab	616 a	3,67 ab
12	9,12 a	2060 f	24,6 a	3064 ab	601 a	2,55 a
14	9,01 a	2635 e	24,6 a	2708 a	589 a	3,64 ab
15	9,02 a	2590 e	24,8 a	2665 a	786 a	3,41 ab

* as médias com a mesma letra para cada parâmetro, não apresentam diferenças significativas entre si para $\alpha = 0,05$

Neste ensaio também foi igualmente observada uma tendência para a diminuição do pH, por este motivo efectuaram-se correcções de pH com hidróxido de sódio (NaOH) nos dias 0 e 2.

Os resultados relativos à evolução da CQO bruto ao longo de 15 dias, mostram que entre o dia 0 e o dia 5 os valores observados para este parâmetro diferiram significativamente ($\alpha=0,05$), concluindo-se que existiu uma remoção significativa de CQO_b.

No período entre o dia 5 e o final do ciclo as variações registadas não foram significativas (ver Quadro 6.16).

Relativamente à variação da CQO_c, nos períodos entre os dias 0 e 3 e entre os dias 5 e 15 não se registou uma diminuição significativa. No período entre o dia 3 e o dia 5 as variações registadas foram significativas (ver Quadro 6.16).

A evolução da concentração de fenóis totais, ao longo do ciclo de tratamento, seguiu o mesmo comportamento que o parâmetro CQO_c, apresentando uma remoção significativa no período entre os dias 3 e 5 (ver Quadro III.2, no Anexo III).

De seguida apresenta-se o ensaio de optimização da temperatura a 30 °C. Foram recolhidas amostras diárias, durante 15 dias, para caracterização do caldo fermentativo. Como este ensaio decorreu em três reactores, as médias apresentadas no Quadro 6.17 dizem respeito a 6 amostras. Estudou-se a evolução dos parâmetros analisados no caldo fermentativo ao longo dos 15 dias de tratamento, de forma a relacionar as diferenças, quando existentes, com o tempo do ciclo de tratamento.

Quadro 6.17 – Efeito médio da interacção efluente S x tempo do ciclo de tratamento sobre cada um dos parâmetros estudados, para o ensaio com 10 ml de biomassa B, a 30 °C

t	pH	Conduct. eléctrica (µS.cm ⁻¹)	Temp. (°C)	CQO bruto (mg.L ⁻¹)	CQO centrifugado (mg.L ⁻¹)	Fenóis totais (mg.L ⁻¹)	Turvação (NTU)	SST (g.L ⁻¹)	SSVT (g.L ⁻¹)
0	5,91 c*	646 a	29,1 b	12585 g	12203 h	14,47 f	112,0 c	n. d.	n. d.
1	9,07 a	659 a	29,1 b	11731 f	10810 g	10,04 d	151,6 c	n. d.	n. d.
2	8,96 a	657 a	29,8 a	10682 e	9645 f	10,01 d	311,8 b	n. d.	n. d.
3	8,86 a	650 a	29,4 c	9059 d	7779 e	9,25 c	369,6 b	n. d.	n. d.
8	4,89 ^a b	683 a	29,4 c	4725 c	3871 d	9,43 c	468,9 b	n. d.	n. d.
9	8,42 a	1496 b	29,7 a	4231 bc	2988 c	5,95 b	686,0 a	n. d.	n. d.
10	8,28 a	1527 b	29,8 a	3967 bc	2621 bc	5,67 b	820,7 a	1,08 a	0,97 ab
11	8,66 a	1533 b	29,9 a	3308 a	2348 b	5,05 e	902,0 a	0,83 b	0,81 a
14	8,80 a	1601 b	29,7 a	2727 a	1695 a	4,38 a	811,3 a	1,06 a	0,89 ab
15	9,15 a	1653 b	30,2 d	2614 a	1411 a	4,28 a	878,5 a	1,42 c	1,06 b

n. d. – não foi determinado; ^a - valor de pH antes da correcção;

* as médias com a mesma letra para cada parâmetro não apresentam diferenças significativas entre si para α = 0,05

Neste ensaio também foram realizadas correcções de pH nos dias 0 e 8 para contrariar a tendência para a diminuição de pH.

Ao longo dos 15 dias registaram-se variações significativas (α=0,05) ao nível do CQO (bruto e centrifugado) e dos fenóis totais (ver Quadro 6.17), tendo-se alcançado uma degradação significativa do efluente S (ver Quadro III.3, no anexo III).

Após ter sido analisado individualmente cada ensaio de otimização da temperatura, seguiu-se para o estudo comparativo dos ensaios experimentais (ver Quadros III.4 e III.5 no anexo III).

Com base nos resultados obtidos ao longo de 15 dias apresentam-se os gráficos nas figuras 6.6 e 6.7, que demonstram o comportamento da carência química de oxigénio, fenóis totais e respectivas eficiências de remoção para as três situações de temperatura.

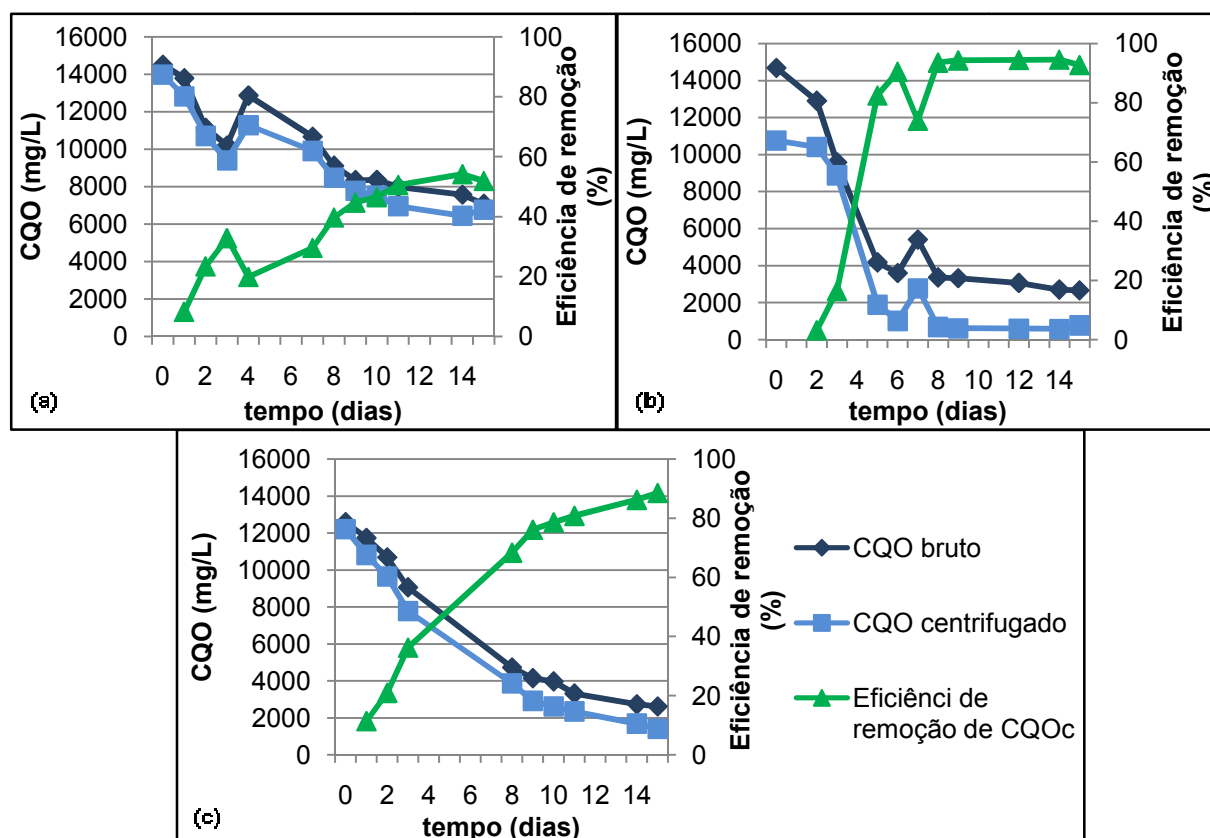


Figura 6.6 – Degradação de CQO para as temperaturas: (a) 20 °C; (b) 25 °C; e (c) 30 °C.

Como é visível na figura 6.6 (a) a quantidade de CQO removida é mais baixa, sendo a situação em que se obteve a concentração de CQO final mais elevada

Os ensaios que decorreram às temperaturas de 25 e 30 °C foram os que permitiram maior remoção de CQO. Sendo no ensaio a 25 °C onde se registou menor concentração de CQO ao fim de 15 dias. Além disso, ao fim de 5 dias, no ensaio a 25 °C já se tinha removido cerca de 82% do CQO centrifugado, enquanto que no ensaio a 30 °C foram necessários aproximadamente 10 dias para atingir o mesmo resultado.

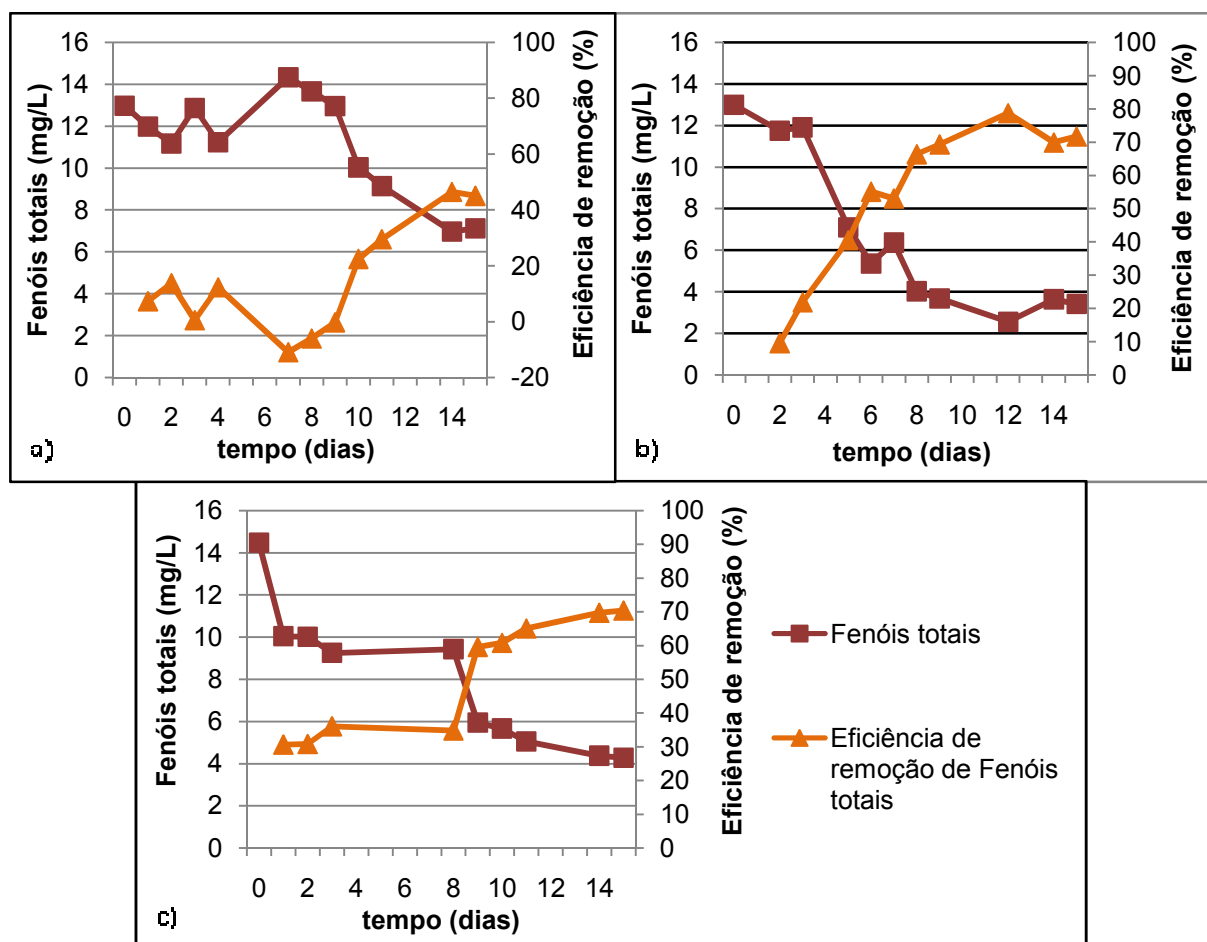


Figura 6.7 – Degradação dos fenóis totais para as temperaturas de: a) 20, b) 25 e c) 30 °C.

No que diz respeito à degradação dos fenóis totais verifica-se que, para a temperatura de 20 °C, existem vários picos de concentração de fenóis totais, o que afecta a eficiência de remoção. No entanto apresenta uma remoção de fenóis totais considerável (cerca de 45%).

Para os ensaios a 25 e 30 °C esses problemas foram menos frequentes, conseguindo uma concentração final de fenóis totais muito menor comparativamente à que se obteve a 20 °C. Tendo sido a temperatura de 25 °C que permitiu uma maior remoção de fenóis totais.

Para as diferentes temperaturas registaram-se os seguintes dados resumidos no Quadro 6.18.

Quadro 6.18 – Composição em CQO e fenóis totais e respectivas eficiências de remoção para os ensaios desenvolvidos a diferentes temperaturas

Parâmetros	Temperatura (°C)					
	20		25		30	
	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
CQO centrifugado (mg.L ⁻¹)	13985	6766	10751	786,38	12203	1411
Fenóis totais (mg.L ⁻¹)	12,97	7,12	12,99	3,41	14,47	4,28
Eficiência de remoção de CQOc (%)	51,9		92,7		88,5	
Eficiência de remoção de fenóis totais (%)	45		71,7		70,4	

Os resultados obtidos para os três ensaios, relativamente aos parâmetros CQO e fenóis totais, mostram que os valores iniciais não apresentaram diferenças significativas ($\alpha=0,05$) (ver Quadro III.4, no Anexo III).

Como se pode observar no Quadro 6.18, as três gamas de temperaturas estudadas revelaram bons rendimentos de remoção de CQO e fenóis totais.

Com o objectivo de fazer uma melhor comparação entre as eficiências de remoção para cada temperatura construíram-se os gráficos das figuras 6.9 e 6.10.

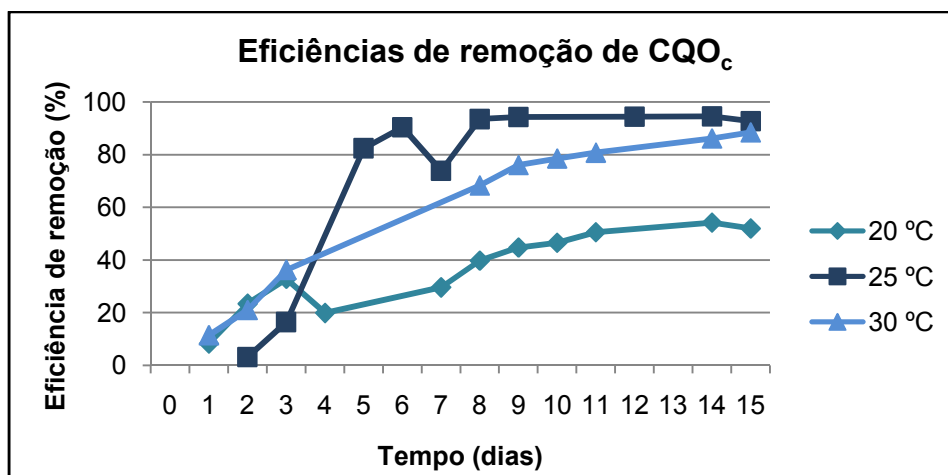


Figura 6.8 – Comparação da eficiência de remoção de CQO_c durante 15 dias para as temperaturas de 20, 25 e 30 °C.

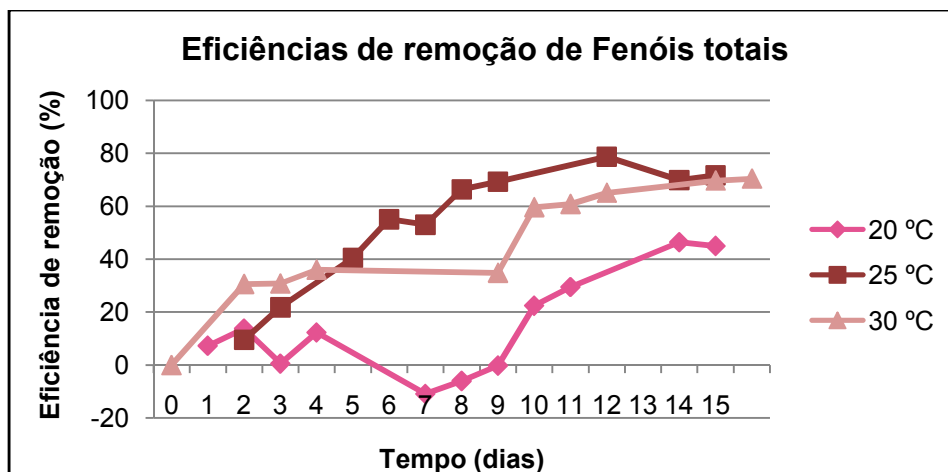


Figura 6.9 – Comparação da eficiência de remoção de fenóis totais durante 15 dias para as temperaturas de 20, 25 e 30 °C.

O sistema de tratamento a 25 °C é significativamente mais eficiente na remoção de CQO (92,7% em média) do que a temperatura de 20 °C (cerca de 51,9%) (ver Quadro III.5, no Anexo III). O mesmo se observa na remoção de fenóis totais, com remoção de cerca de 45% e 71,7% para as temperaturas de 20 e 25 °C, respectivamente (ver Quadro III.5, no Anexo III).

A 30 °C o sistema de tratamento é mais eficiente na remoção de CQO e Fenóis totais comparativamente à temperatura de 20 °C.

Entre os ensaios desenvolvidos a 25 e a 30 °C as diferenças de remoção tanto de CQO como de Fenóis totais não foram significativas ($\alpha=0,05$) (ver Quadro III.5, no Anexo III).

Este tipo de tratamento decorrendo à temperatura de 25 °C mostrou ser mais eficiente do que outros sistemas de tratamento apresentados como adequados ao tratamento biológico dos efluentes em estudo. Como exemplos de tratamentos aeróbios, apresentam-se: o sistema de lamas activadas (Brucculeri, *et al.*, 2005) com eficiências entre 87 e 90%, o sistema JLR (Petruccioli, *et al.*, 2002) com uma eficiência de remoção de CQO de aproximadamente 90%, o FBBR (Fixed Bed Biofilm Reactor) (Andreottola, *et al.*, 2005) que mostrou uma eficiência de cerca de 91%, tratamento aeróbio estudado por Beltran de Heredia, *et al.* (2005) com eficiência de 75 a 94%, o sistema RBC removendo 43% do CQO inicial no sistema apresentado por Malandra, *et al.* (2003) e cerca de 23% no sistema estudado por Coetzee, *et al.* (2004), o sistema SBR (Brito, *et al.*, 1996) com eficiência de cerca de 90%, e os sistemas apresentados por Petruccioli, *et al.* (2000) FFB, ABB e PBB, com eficiências de 89%, 92% e 91%, respectivamente. Mas também existem sistemas aeróbios mais vantajosos, como o tratamento de lamas activadas estudado por Fumi, *et al.* (1995) que remove entre 97 a 99% do CQO, o sistema de AMBB (Oliveira, *et al.*, 2007) com eficiência média de 98%, o sistema de JLR (Eusébio, *et al.*, 2004) que apresentou uma

eficiência máxima de 95%, o sistema MSB (Artiga, *et al.*, 2007) com eficiência média de 97%, o sistema MBR (Artiga, *et al.*, 2005) com eficiência de 97%. Embora estes tratamentos sejam muito mais vantajosos, apresentam algumas limitações como elevados custos de investimento inicial, difícil manutenção (consumo de energia, tempo de vida de membranas, entre outros), exigência mão-de-obra especializada e tempos de retenção mais elevados.

Embora este sistema aeróbio tenha um rendimento de remoção bastante significativo o efluente tratado não obedece às normas de descarga no meio receptor natural, como se pode observar no Quadro 6.19.

Quadro 6.19 – Caracterização dos efluentes tratados com base nos parâmetros referidos no anexo XVIII do Decreto-Lei n.º 236/98

Parâmetros	Unidades	Efluente Tratado (25 °C)	Efluente Tratado (30 °C)	D.L. 236/98 Anexo XVIII
pH		7,64	8,08	6,0 – 9,0
CBO ₅	mg.L ⁻¹			
Com inibidor		303	518	40
Sem inibidor		317	547	
CQO				
Bruto		1095	1794	150
Centrifugado		1066	1726	
SST		n. d.	275	60
Fenóis totais	mgfenol.L ⁻¹	4,03	3,85	0,5
Fósforo total	mg.L ⁻¹	0,42	0,02	10 3 ^a 0,5 ^b
Azoto total		1,9	0,6	15
Cobre		0,02	0,01	1,0

n. d. – não determinado

^a em águas que alimentam lagoas ou albufeiras

^b em lagoas ou albufeiras

Desta forma, deve-se tentar encontrar outras alternativas à descarga para o meio hídrico. Para resolução deste problema têm-se três opções: aplicação de um pré- e/ou pós-tratamento, utilização na agricultura ou descarga para o sistema colector municipal.

A utilização na agricultura (em fertirrega) é uma prática comum, uma vez que com o uso do efluente tratado o consumo de água é menor e ao mesmo tempo aplicam-se nutrientes ao solo. Mas, este uso deve ser feito com os devidos cuidados, pois pode

conduzir a efeitos negativos. Os efeitos negativos são sentidos ao nível da perda de produtividade (relacionado com o aumento da salinidade, do sódio), contaminação das culturas, do solo e dos meios hídricos subterrâneos (Bustamante, *et al.*, 2005; Singh, *et al.*, 2008).

Considerando a possibilidade de utilização destes efluentes na rega de culturas apresenta-se o Quadro 6.20, onde se estabelece uma comparação com os limites estabelecido pelo anexo XVI do Decreto-Lei n.º 236/98.

Quadro 6.20 – Caracterização dos efluentes tratados de acordo com alguns parâmetros referidos no anexo XVI do Decreto-Lei 236/98, para utilização em rega

Parâmetros	Unidades	Efluente tratado (25 °C)	Efluente tratado (30 °C)	D.L. 236/98 Anexo XVI	
				VMR	VMA
pH		7,64	8,08	6,5 – 8,4	4,5 – 9,0
Condutividade eléctrica	dS.cm ⁻¹	0,026	0,022	1	-
SST	g.L ⁻¹	n. d.	275	60	-
Cobre	mg.L ⁻¹	0,02	0,01	0,20	5,0
Cloretos		n. d.	10,6	70	-
SAR	meq.L ⁻¹	12,8	16,1	8	-

n. d. – Não foi determinado

Os efluentes tratados pelo sistema de tratamento aeróbio utilizado apresentam algumas limitações no uso na rega, apresentando níveis de SST e SAR acima dos que são referidos na legislação. Os valores elevados de SAR devem-se a nos ensaios ter sido feita a correcção do pH com hidróxido de sódio (NaOH), o que provocou o aumento de iões de sódio em solução. Todos os outros parâmetros apresentados na Quadro 6.20 estão de acordo com as normas.

Apesar das limitações apresentadas, estes efluentes tratados podem ser introduzidos no sistema de rega, desde que misturados com outra água, dado que as quantidades de efluentes gerados são, normalmente, inferiores às necessidades hídricas.

6.4 Construção das cinéticas de degradação do efluente

As cinéticas de degradação foram calculadas com base na carência química de oxigénio durante os 15 dias em que decorreu o tratamento. Considerando que a degradação

da CQO no sistema em regime descontínuo é uma reacção de 1ª ordem, o cálculo da cinética de degradação vai ser efectuado com base na equação 6.1.

$$-kt = \ln \frac{C_{A0}}{C_{Ai}} \quad \text{equação 6.1}$$

k – constante de reacção

t – tempo (dias)

C_{Ai} – concentração inicial, CQO_c (mg.L⁻¹)

C_{A0} – concentração final, CQO_c (mg.L⁻¹)

Quadro 6.21 – Cinéticas de degradação para as diferentes temperaturas

Parâmetros	20 °C	25 °C	30 °C
t (dias)	15	15	15
C_{Ai} (mg.L ⁻¹)	14509	14678	12203
C_{A0} (mg.L ⁻¹)	4008	2665	1411
k	0,09	0,11	0,14

A constante K depende de três factores: natureza da água residual (a sua composição, nomeadamente da composição em matéria orgânica biodegradável), aptidão dos microrganismos presentes no meio para utilização da matéria orgânica constituinte da água residual (existem compostos que só são degradados por grupos específicos de microrganismos, ou a dimensão da população) e a temperatura (à medida que aumenta a temperatura aumenta a actividade da maioria dos processos biológicos). Este parâmetro pode dar a informação acerca da biodegradabilidade do efluente, desde que as outras condições sejam fixas, e neste sentido k pequeno implica uma pequena degradação, conduzindo a um maior impacte quando esse efluente é descarregado no meio natural. (Duarte, 2004)

Durante os estudos para diferentes temperaturas verificou-se que o aumento da temperatura foi acompanhado pelo aumento do valor da constante k (como se pode constatar no Quadro 6.21). Tal facto demonstra que houve um aumento da actividade biológica, degradando-se os efluentes mais rapidamente, e portanto houve uma maior biodegradabilidade. Embora se tenha registado um aumento da actividade biológica este aumento não implicou uma melhoria da eficiência da remoção de CQO e fenóis totais.

6.5 Relação entre CQO e Fenóis totais

Um dos objectivos deste trabalho foi encontrar uma relação linear entre os fenóis totais e CQO. Isto poderá permitir não só uma determinação dos fenóis totais mais simples com base num modelo matemático, mas também permite verificar se existe alguma semelhança na degradação de CQO e fenóis totais.

Sendo assim, construíram-se os gráficos apresentados nas figuras 6.10, 6.11 e 6.12.

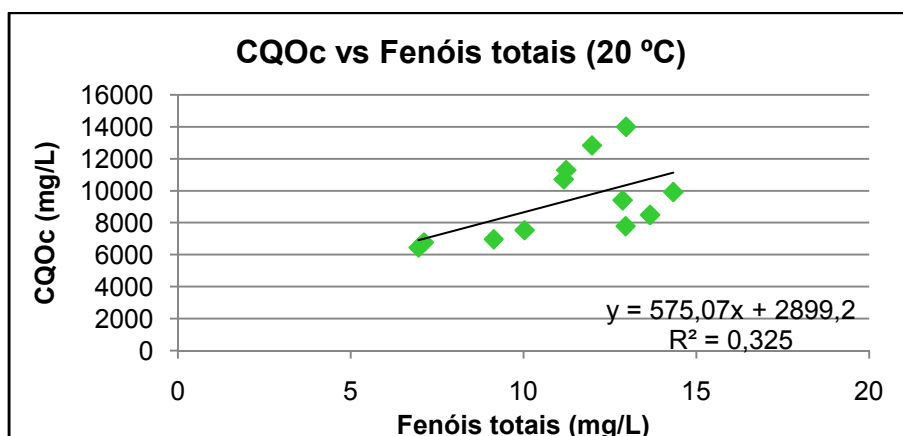


Figura 6.10 – Relação entre CQO e fenóis totais a 20 °C [n=12, os coeficientes de determinação (r^2) superiores a 0,2473; 0,3318; 0,5011 e 0,6778 são significativos a $\alpha=0,1$; 0,05; 0,01 e 0,001 respectivamente].

A relação entre CQO e fenóis totais, obtida através do ajustamento do modelo linear, para os valores observados a 20 °C apresenta um coeficiente de determinação (r^2) baixo sendo apenas significativo para $\alpha=0,1$. Este baixo coeficiente pode ter sido devido ao facto de nos ensaios realizados a 20 °C se terem registado grandes flutuações da concentração de fenóis totais.

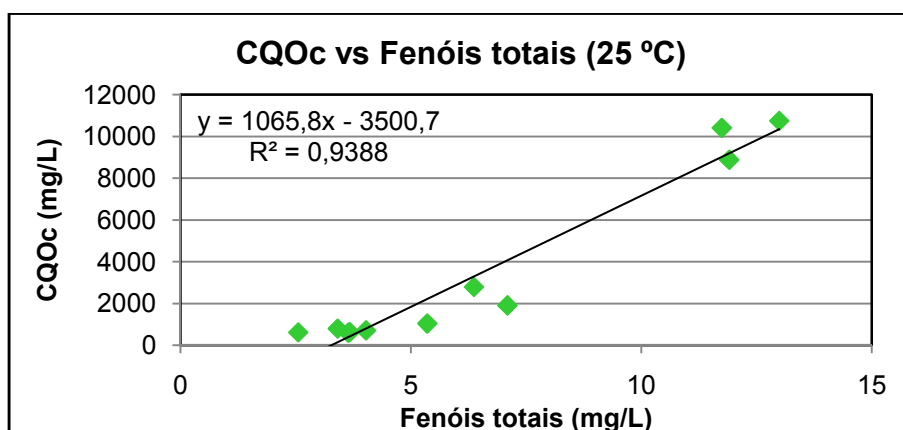


Figura 6.11 – Relação entre CQO e fenóis totais a 25 °C [n=11, os coeficientes de determinação (r^2) superiores a 0,2719; 0,3625; 0,5399 e 0,7175 são significativos a $\alpha=0,1$; 0,05; 0,01 e 0,001 respectivamente].

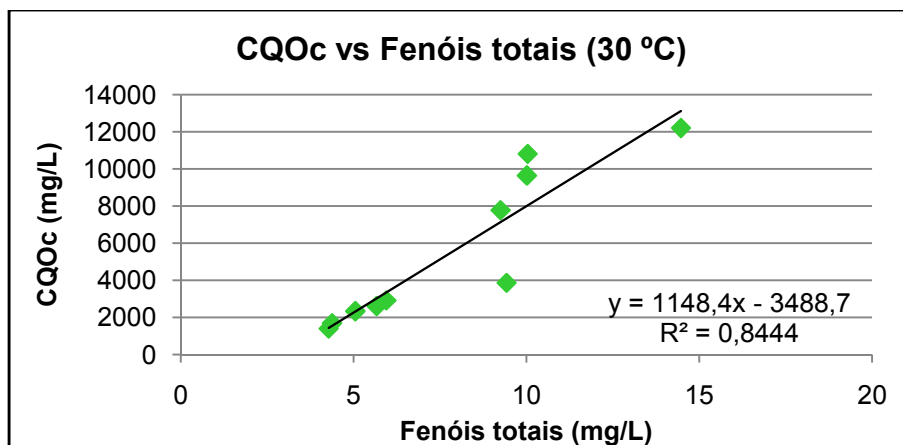


Figura 6.12 – Relação entre CQO e fenóis totais a 30 °C [n=10, os coeficientes de determinação (r^2) superiores a 0,3018; 0,3993; 0,5846 e 0,7606 são significativos a $\alpha=0,1$; 0,05; 0,01 e 0,001 respectivamente].

As melhores relações entre CQO e fenóis totais foram observadas para as temperaturas de 25 e 30 °C, como se pode verificar nas figuras 6.11 e 6.12; com efeito, os valores dos coeficientes de determinação obtidos foram significativos para $\alpha=0,001$.

7. Conclusão

Embora a indústria vinícola não seja o sector económico mais preocupante para o ambiente, o seu contributo para a degradação do meio ambiente não deve ser negligenciado. No processo de produção de vinho geram-se águas residuais que podem ser responsáveis por vários impactes no solo e na água (superficial ou subterrânea) no caso de não serem sujeitas a um tratamento adequado.

Este sector é caracterizado por ter uma laboração sazonal, aspecto que implica a produção de águas residuais com características muito específicas. As principais características deste tipo de efluentes são a elevada concentração de matéria orgânica e de sólidos em suspensão e a presença considerável de vários compostos orgânicos (como os fenóis totais) e de substâncias xenobióticas.

As águas residuais vinícolas apresentam diferenças ao nível da biodegradabilidade de acordo com a etapa de produção de vinho. Sendo, os efluentes gerados na época da vindima os mais biodegradáveis.

A partir do trabalho desenvolvido através de um sistema de tratamento aeróbio tiraram-se as seguintes conclusões:

- Os ensaios de optimização da quantidade de biomassa iniciaram-se com um efluente vinícola gerado na 2ª trasfega, sendo estes efluentes muito difíceis de tratar. Mesmo assim, obtiveram-se eficiências de remoção de CQO consideráveis, cerca de 83%, 78% e 73% para os volumes de biomassa de 1,25, 10 e 20 ml, respectivamente. Existe pouca informação relativamente a efluentes vinícolas produzidos nesta época, normalmente, os autores referem-se ao efluente no global ou aos efluentes produzidos durante a vindima, para além de existirem poucas referências bibliográficas que refiram níveis de eficiências para efluentes produzidos ao longo do ciclo produtivo;
- Neste trabalho deu-se especial ênfase à degradação de compostos fenólicos, uma vez que estes são compostos dificilmente biodegradáveis, sendo apenas referidos nos tratamentos físico-químicos. Nos ensaios com efluente de 2ª trasfega não se registou remoção de fenóis totais, devido ao efluente conter muitos sólidos em suspensão. Nos ensaios com efluente sintético observaram-se eficiências de remoção de fenóis consideráveis (45%, 72% e 70%, para as temperaturas 20, 25 e 30 °C, respectivamente);
- O efluente sintético é degradado mais eficientemente às temperaturas de 25 °C e 30 °C, registando-se uma remoção média de 93% e 89% da CQO;

- Embora os rendimentos obtidos sejam elevados, o efluente tratado ainda não respeita os limites estabelecidos para as descargas para o meio receptor natural. Sendo assim, os destinos alternativos são a descarga para o sistema de esgotos municipal, ou uso na agricultura (em fertirrega);
- O aumento das condições de temperatura é acompanhado pelo aumento da constante k , demonstrando que para temperaturas mais elevadas se obtém uma maior biodegradabilidade;
- As melhores relações entre a CQO e os fenóis totais verificaram-se para as temperaturas de 25 e 30 °C, cujos coeficientes de determinação foram significativos para um nível de significância de 0,001.

7.1. Perspectivas futuras

O presente trabalho pode ser encarado como um estudo preliminar acerca do sistema de tratamento aeróbio em que incide, devendo-se, posteriormente, desenvolver trabalhos experimentais em que se estudem outras temperaturas, e/ou volumes de biomassa diferentes. Uma vez que foram desenvolvidos ensaios experimentais apenas com dois tipos de efluente (um correspondendo à trasfega e outro um efluente sintético) deve ser estudado o seu funcionamento com outros efluentes gerados em épocas de vinificação diferentes, devido à eficiência do tipo de tratamento ser influenciado pela carga orgânica que o efluente contém.

É também relevante analisar o modo de arejamento do reactor, verificar se a forma como foi realizado o arejamento estava correcta e projectar alterações que conduzam a uma situação em que se obtenha uma boa degradação com um arejamento que não seja muito exigente em termos energéticos.

Os aspectos económicos de um tratamento são bastante importantes para avaliar a sua viabilidade, deste modo é necessário quantificar os gastos energéticos associados a esta tecnologia de tratamento.

8. Referências Bibliográficas

- Agustina, T. E., Ang, H. M., Pareek, V. K. (2008). *Treatment of winery wastewater using a photocatalytic/photolytic reactor*, Chemical Engineering Journal, 135, pp. 151-156.
- Andreottola, G., Foladori, P., Nardelli, P., Denicolo, A. (2005). *Treatment of winery wastewater in a full-scale fixed bed biofilm reactor*, Water Science and Technology, vol. 51, n.º 1, pp. 71-79.
- Andreottola, G., Foladori, P., Ragazzi, M., Villa, R. (2002). *Treatment of winery wastewater in a sequencing batch biofilm reactor*, Water Science and Technology, vol. 45, n.º 12, pp. 347-354.
- Anón., (2007). *Estratégia para Efluentes Agro-pecuários e Agro-industriais – A primeira abordagem integral*, Tecnologias do Ambiente, nº 77, pp 54-58.
- A.P.H.A., A.W.W.A, W.E.F. (1998). *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 20ª ed., USA.
- Araña, J., Rendón, E. T., Rodríguez, J. M. D., Melián, J. A. H., Díaz, O. G., Peña, J. P. (2001). *Highly concentrated phenolic wastewater treatment by the Photo-Fenton reaction, mechanism study by FTIR-ATR*, Chemosphere, 44, pp. 1017-1023.
- Artiga, P., Carballa, M., Garrido, J. M., Méndez, R. (2007). *Treatment of winery wastewaters in a membrane submerged bioreactor*, Water Science and Technology, Vol. 56, n.º 1, pp. 63-69.
- Artiga, P., Ficara, E., Malpei, F., Garrido, J. M., Méndez, R. (2005). *Treatment of two industrial wastewaters in a submerged membrane bioreactor*, Desalination, n.º 179, pp 161-169.
- Beck, C., Prades, G., Sadowski, A.-G. (2005). *Activated sludge wastewater treatment plants optimization to face pollution overloads during grape harvest periods*, Water Science and Technology, vol. 51, n.º 1, pp. 81-88.
- Beltrán, F. J., García-Araya, J. F., Álvarez, P. M. (1999). *Wine distillery wastewater degradation, 1. Oxidative treatment using ozone and its effect on the wastewater biodegradability*, J. Agric. Food Chem., 47, pp. 3911-3918.
- Beltrán, F. J., García-Araya, J. F., Álvarez, P. M. (2000). *Continuous flow integrated chemical (ozone) – Activated sludge system treating combined agroindustrial-domestic wastewater*, Environmental Progress, Vol. 19, pp. 28-35.

- Beltrán, F. J., García-Araya, J. F., Álvarez, P. M. (2001). *pH sequential ozonation of domestic and wine-distillery wastewaters*, Water Research, Vol. 35, n.º 4, pp. 929-936.
- Bolzonella, D., Zanette, M., Battistoni, P., Cecchi, F. (2007). *Treatment of winery wastewater in a conventional municipal activated sludge process: five years of experience*, Water Science and Technology, Vol. 56, n.º 2, pp. 79-87.
- Bories, A., Guillot, J.-M., Sire, Y., Couderc, M., Lemaire, A.-A., Kreim, V., Roux, J.-C. (2007). *Prevention of volatile fatty acids production and limitation of odours from winery wastewaters by denitrification*, Water Research, 41, pp. 2987-2995.
- Bories, A., Sire, Y., Colin, T. (2004). *Odorous compounds treatment of winery and distillery effluents during natural evaporation in ponds*, Water Science and Technology, Vol. 51, n.º 1, pp. 129-136.
- Brito, A., Peixoto, J., Oliveira, J. M., Oliveira, J. A., Costa, C., Nogueira, R., Rodrigues, A. (1996). *Brewery and winery wastewater treatment: some focal points of design and operation*, Comissão de Coordenação da Região Centro, pp 1-22.
- Brucculeri, M., Bolzonella, D., Battistoni, P., Cecchi, F. (2005). *Treatment of mixed municipal and winery wastewaters in a conventional activated sludge process: a case study*, Water Science and Technology, Vol. 51, n.º 1, pp. 89-98.
- Bustamante, M. A., Paredes, C., Moral, R., Moreno-Caselles, J., Pérez-Espinosa, A., Pérez-Murcia, M. D. (2005). *Uses of winery and distillery effluents in agriculture: characterisation of nutrient and hazardous components*, Water Science and Technology, Vol. 51, n.º 1, pp. 145-151.
- Chamy, R., Schiappacasse, M. C., Sanchez, O. (2004). *Gestión de aguas y residuos en la industria del vino: Evaluación de las etapas de vendimia y postvendimia*, III International Specialised Conference on Sustainable Viticulture and Winery Wastes Management, Barcelona, pp. 303-306.
- Clerc, J.-M. (2004). *Tratamento dos efluentes vinícolas – Novos procedimentos em fase de experimentação*, Vinidea.net - Revista Internet Técnica do Vinho, n.º 2.
- Coetzee, G., Malandra, L., Wolfaardt, G. M., Viljoen-Bloom, M. (2004). *Dynamics of a microbial biofilm in a rotating biological contactor for the treatment of winery effluent*, Vol. 30, n.º 3, pp. 407-412.
- Colin, T., Bories, A., Sire, Y., Perrin, R. (2005). *Treatment and valorization of winery wastewater by a new biophysical process (ECCF®)*, Water Science and Technology, vol. 51, n.º 1, pp. 99-106.

Contreras-Domínguez, M., Guyot, S., Marnet, N., Petit, J. L., Perraud-Gaime, I., Roussos, S., Augur, C. (2006). *Degradation of procyanidins by Aspergillus fumigatus: Identification of a novel aromatic ring cleavage product*, Biochimie, 88, pp. 1899-1908.

Cuenca, M. A., Rodriguez, E. C., Ghazi, N. (2004). *Performance of an active biological contactor (ABC) treating winery wastewater*, III International Specialized Conference on Sustainable Viticulture and Winery Wastes Management, Barcelona, pp. 159-166.

Decreto-Lei n.º 236/1998 – *Diário da República, I Série*. N.º 176 de 1 de Agosto de 1998. Ministério do Ambiente.

Despacho n.º 8277/2007 – *Diário da República, 2ª Série*. N.º 89 de 9 de Maio de 2007. Ministérios do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional e da agricultura, do Desenvolvimento Rural e das Pescas.

Delteil, D. (2006). *Interesse das macerações curtas: uma nova abordagem*, Enovitis, Mar-Mai 2006, n.º 4, pp 36-39.

Díaz, A., Rincón, N., Marin, J. C., Fernández, N. (2004). *Degradación de fenoles totales mediante reactores SBR en aguas de producción petroleras*, AIDIS. Forjando el Ambiente que Compartimos. San Juan, AIDIS, pp. 1-7.

Didelet, J. E. B. M. (1980). *Alterações à tecnologia de fabrico de vinho na Adega da Companhia Agrícola da Barrosinha*, Relatório de Actividades do Curso de Engenheiro Agrónomo, Lisboa, UTL/ISA.

Duarte, E. A. (2004). *Tratamento de Efluentes – Teórica*, COPISA, Lisboa.

Duarte, E. A., Martins, M. O. (2006). *A Problemática Ambiental Emergente da Actividade Vinícola – A importância da reflexão e sensibilização*, Vida Rural, Julho/Agosto 2006, pp. 34-36.

Duarte, E. A., Martins, M. B., Ghira, J., Carvalho, E. C., Spranger, I., Costa, S., Leandro, M., Duarte, J. M. (1998). *An integrated approach for assessing the environmental impacts of Wineries in Portugal*, In 2nd International Specialized Conference on Winery Wastewaters - Actes de Colloque, Cemagref Editions, França, pp.61-69.

Duarte, E. A., Reis, I. B., Martins, M. O. (2004a). *Implementation of an environmental management plan towards the global quality concept – A challenge to the winery sector*, III International Specialised Conference on Sustainable Viticulture and Winery Wastes Management, Barcelona, pp. 23-30.

Duarte, J. C., Mateus, M., Eusébio, A., Lageiro, M., Moreira, C., Ribeiro, B., Ferreira, A. (2004b). *Aerobic biotreatment of winery and other agroindustrial effluents*, III International

Specialised Conference on Sustainable Viticulture and Winery Wastes Management, Barcelona, pp. 359-362.

Duarte, J. M., (2006). *Considerações sobre tecnologia de vinificação em tintos*, Enovitis, Mar-Mai 2006, n.º 4, pp 40-45.

Eusébio, A., Mateus, M., Baeta-Hall, L., Almeida-Vara, E., Duarte, J. C. (2004a). *Microflora evaluation of two agro-industrial effluents treated by the Jacto jet-loop type reactor system*, Water Science and Technology, Vol. 51, n.º 1, pp. 107-112.

Eusébio, A., Petruccioli, M., Lageiro, M., Federici, F., Duarte, J. C. (2004b). *Microbial characterisation of activated sludge in jet-loop bioreactors treating winery wastewaters*, Microbiol Biotechnol, vol. 31, pp 29-34.

Faria, M., (1989). *Tratamento de Efluentes das Agro-indústrias*, Alimentar, Mar-Abr 1989, n.º 16, pp 46-49.

Fernández, B., Seijo, I., Ruiz-Filippi, G., Roca, E., Tarenzi, L. Lema, J. M. (2007). *Characterization, management and treatment of wastewater from white wine production*, Water Science and Technology, Vol. 56, n.º 2, pp 121-128.

Fíguls, N., Sort, S., Esteve, B. (2004). *Efecto de la vendimia en el efluente de la estación depuradora de aguas residuales de Miguel Torres S. A.*, III International Specialized Conference on Sustainable Viticulture and Winery Wastes Management, Barcelona, pp. 339-342.

Fumi, M. D., Parodi, G., Parodi, E., Silva, A. (1995). *Optimisation of long-term activated-sludge treatment of winery wastewater*, Bioresource Technology, 52, pp. 45-51.

Galé, M. A., Galé, C., Ormad, M. P., Mosteo, R., Ovelleiro, J. L. (2004). *Treatment of winery wastewaters using homogeneous Photo-Phenton reactions*, III International Specialized Conference on Sustainable Viticulture and Winery Wastes Management, Barcelona, pp. 367-370.

Gernjak, W., Krutzler, T., Malato, S., Cáceres, J., Bauer, R. (2001). *Applicability of the Photo-Fenton reaction for treating water containing natural phenolic pollutants*, Paper presented at the IHP-Users Workshop 2001.

Gimeno, O., Rivas, F. J., Beltrán, F. J., Carbajo, M. (2007). *Photocatalytic ozonation of winery wastewaters*, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 55, pp. 9944-9950.

Heredia, J. B., Dominguez, J. R., Partido, E. (2004) *Physico-chemical treatment for the depuration of wine distillery wastewaters "vinasses"*, III International Specialized Conference on Sustainable Viticulture and Winery Wastes Management, Barcelona, pp. 253-260.

- Heredia, J. B., Torregrosa, J., Dominguez, J. R., Partido, E. (2005). *Degradation of wine distillery wastewaters by the combination of aerobic biological treatment with chemical oxidation by Fenton's reagent*, Water Science and Technology, Vol. 51, n.º 1, pp. 167-174.
- Jourjon, F., Khaldi, S., Reveillere, M., Thibault, C., Poulard, A., Chretien, P., Bednar, J. (2005). *Microbiological characterization of winery effluents: an inventory of the sites for different treatment systems*, Water Science and Technology, Vol. 51, n.º 1, pp. 19-26.
- Kalyuzhnyi, S. V., Gladchenko, M. A., Sklyar, V. I., Kizimenko, Y. S., Shcherbakov, S. S. (2001). *One- and two-stage upflow anaerobic sludge-bed reactor pretreatment of winery wastewater at 4-10°C*, Applied Biochemistry and Biotechnology, Vol. 90, pp. 107-124.
- Kalyuzhnyi, S. V., Gladchenko, M. A., Sklyar, V. I., Kurakova, O. V., Shcherbakov, S. S. (2001a). *The UASB treatment of winery wastewater under submesophilic and psychrophilic conditions*, Environmental Technology, Vol. 21, pp. 919-925.
- Kerner, S., Rochard, J. (2004). *Winery wastewater treatment by constructed wetlands: principles and prospects*, III International Specialized Conference on Sustainable Viticulture and Winery Wastes Management, Barcelona, pp. 137-142.
- Keyser, M., Wittuhn, R. C., Ronquest, L.-C., Britz, T. J. (2003). *Treatment of winery effluent with upflow anaerobic sludge blanket (UASB) – granular sludges enriched with Enterobacter sakazakii*, Biotechnonology Letters, 25, pp. 1893-1898.
- Knowles, L., Hill, R. (2001). *Environmental initiatives in South African wineries: a comparison between small and large wineries*, Eco-Management and Auditing, 8, pp. 210-228.
- Lafka, T. I., Sinanoglou, V., Lazos, E. S. (2007). *On the extraction and antioxidant activity of phenolic compounds from winery wastes*, Food Chemistry, Vol. 104, pp. 1206-1214.
- Lucas, M. S., Dias, A. A., Bezerra, R. M., Peres, J. A. (2008). *Gallic acid photochemical oxidation as a model compound of winery wastewaters*, Journal of Environmental Science and Health Part A, 43, pp. 1288-1295.
- Luke, A.K., Burton, S. G., (2001). *A novel application for Neurospora crassa: Progress from batch culture to a membrane bioreactor for the bioremediation of phenols*, Enzyme and microbial Technology, 29, pp. 348-356.
- Mace, S., Bolzonella, D., Cecchi, F., Mata-Alvarez, J. (2004). *Anaerobic treatment of wine distillery wastewaters in combination with a post ozonisation method*, III International Specialised Conference on Sustainable Viticulture and Winery Wastes Management, Barcelona, pp. 293-300.

- Mahmoud, A., Freire, R. S. (2007). *Métodos emergentes para aumentar a eficiência do ozônio no tratamento de águas contaminadas*, Quim. Nova, Vol. 30, n.º 1, pp. 198-205.
- Malandra, L., Wolfaardt, G., Zietsman, A., Viljoen-Bloom, M. (2003). *Microbiology of a biological contactor for winery wastewater treatment*, Water Research, 37, pp 4125-4134.
- Masi, F., Conte, G., Martinussi, N., Pucci, B. (2002). *Winery high organic content wastewaters treated by constructed wetlands in Mediterranean climate*, Conference Proceedings of the IWA 8th International Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control, Arusha, Vol. 1, pp. 274-282.
- Mathaly, C., Barret, N. (2006). *A higiene em enologia*, Revista Internet de Viticultura e Enologia, n.º 6.
- Mendonça, E., Martins, A., Anselmo, A. M. (2004). *Biodegradation of natural phenolic compounds as single and mixed substrates by Fusarium flocciferum*, Electronic Journal of Biotechnology, Vol. 7, n.º 1, pp. 30-37.
- Moletta, R., (2005). *Wineries and distillery wastewater treatment by anaerobic digestion*, INRA-Laboratory of Environmental Biotechnology, pp 209-216.
- Molina, F., Ruiz-Filippi, G., Garcia, C., Roca, E., Lema, J. M. (2007). *Winery effluent treatment at an anaerobic hybrid USBF pilot plant under normal and abnormal operation*, Water Science and Technology, Vol. 56, n.º 2, pp. 25-31.
- Moreira, M. C., Maia, M. O., (1996). *Estratégia do processo de vinificação face à poluição provocada pelos efluentes das adegas*, 5^a Conferência Nacional sobre a Qualidade do Ambiente, Comissão de Coordenação da Região Centro, vol. 2, pp. 1767-1776.
- Mosteo, R., Ormad, P., Galé, M. A., Sarasa, J., Ovelheiro, J. L. (2004). *Depuración de los efluentes del vino mediante procesos combinados de técnicas de oxidación avanzada y tratamientos biológicos*, III International Specialised Conference on Sustainable Viticulture and Winery Wastes Management, Barcelona, pp. 379-382.
- Mosteo, R., Ormad, P., Mozas, E., Sarasa, J., Ovelheiro, J. L. (2006). *Factorial experimental design of winery wastewaters treatment by heterogeneous photo-Fenton process*, Water Research, 40, pp. 1561-1568.
- Navarro, P., Sarasa J., Sierra, D., Esteban, S., Ovelheiro, J. L. (2005). *Degradation of wine industry wastewaters by photocatalytic advanced oxidation*, Water Science and Technology, Vol. 51, n.º 1, pp. 113-120.

- Oliveira, M., Neves, A., Duarte, E. (2007). *Tratamento aeróbio de águas residuais no sector vinícola: O desempenho do reator de microbolhas*, Actas 7º Simpósio de Vitivinicultura do Alentejo, Évora, pp. 100-108.
- Oliver, P., Rodríguez, R., Udaquiola, S. (2008). *Water use optimization in batch process industries. Part 1: design of the water network*, Journal of Cleaner Production, 16, pp. 1275-1286.
- Ormad, M. P., Mosteo, R., Ibarz, C., Ovelleiro, J. L. (2006). *Multivariate approach to the photo-Fenton process applied to the degradation of winery wastewaters*, Applied Catalysis B: Environmental, 66, pp. 58-63.
- Pato, O. (1988). *O Vinho e sua preparação e conservação*, Clássica Editora, Lisboa, 8ª edição.
- Penteado, J. C. P., El Seoud, O. A., Carvalho, L. R. F., (2006). *Alquilbenzeno sulfonato linear: uma abordagem ambiental e analítica*, Quim. Nova, Vol. 29, n.º 5 pp 1038-1046.
- Perez, M., Romero, L. I., Rodriguez-Cano, R., Sales, D. (2004). *High rate anaerobic thermophilic Technologies for distillery wastewater treatment*, III International Specialised Conference on Sustainable Viticulture and Winery Wastes Management, Barcelona, pp. 277-284.
- Petruccioli, M., Duarte, J. C., Eusébio, A., Federici, F. (2002). *Aerobic Treatment of Winery Wastewater using a jet-loop activated sludge reactor*, Process Biochemistry, 37, pp 821-829.
- Petruccioli, M., Duarte, J. C., Federici, F. (2000). *High-Rate Aerobic Treatment of Winery Wastewater Using Bioreactors with Free and Immobilized Activated Sludge*, Journal of Bioscience and Bioengineering, vol. 90, n.º 4, pp 381-386.
- Peynaud, E. (1982). *Conhecer e trabalhar o vinho*, Editora Portuguesa de Livros Técnicos e Científicos, Lisboa, 2ª edição.
- Pirra, A. J. D. F. (2008). *Manual de Boas Práticas Ambientais na Adega*, APHVIN/GEHVID – Associação Portuguesa da História da Vinha e do Vinho, Porto.
- Pirra, A., Aroja, L., Capela, I. (2004). *Winery effluents treatment using SBR technology*, III International Specialized Conference on Sustainable Viticulture and Winery Wastes Management, Barcelona, pp. 167-174.
- Pirra, A., Bianchi, F. A., (2007). *A poluição provocada pelo sector vinícola*, Revista de APH, n.º: 89, pp 25-27.
- Racault, Y., Stricker, A.-E. (2004). *Combining membrane filtration and aerated storage: assessment of two full scale processes treating winery effluents*, III International Specialized

Conference on Sustainable Viticulture and Winery Wastes Management, Barcelona, pp. 105-112.

Ricardo-da-Silva, J. M., Sousa, I., Laureano, O. (2003). *Factores condicionantes dos processos de vinificação e conservação na cor de vinhos portugueses*, X Congresso Brasileiro de Viticultura e Enologia, pp. 69-86.

Rodrigues, A. C., Moreira, P., Oliveira, J. A., Oliveira, J. M., Melo, L., Brito, A. G., (2004). *Tratamento de efluentes líquidos na indústria alimentar: o caso dos sectores vinícola e cervejeiro*, 2º Seminário de Engenharia Ambiental e dos Recursos naturais: novos desafios para o século XXI, UTAD, Vila Real, Portugal.

Rodrigues, A. C., Oliveira, J. M., Oliveira, J. A., Peixoto, J., Nogueira, R., Brito, A. C. (2006). *Tratamento de efluentes vitivinícolas: um caso de estudo na região dos vinhos verdes*, Indústria e Ambiente, n.º 40, pp 20-25.

Rosa, H. (2006) *Higiene em Enologia - Qual a importância da higiene na indústria enológica*”, Enovitis, Mar-Mai 2006, n.º 4, pp 46-51.

Ruiz-Ordaz, N., Ruiz-Lagunez, J. C., Castañon-González, J. H., Hernández-Monzano, E., Cristiani-Urbima, E., Mayer, J. G. (2001). *Phenol biodegradation using a repeated batch culture of Candida tropicalis in a multistage bubble column*, Revista Latinoamericana de Microbiologia, 43, pp. 19-25.

Santos, L. M. C. (1986). *Análise do diagrama tecnológico da Adega Cooperativa de Tondela. Propostas de alteração e análise de investimentos*, Relatório de Estágio do Curso de Eng.º Agro-Industrial, Lisboa, UTL/ISA.

Santos, M. L. S. (1982). *Estudo técnico-ecnómico para a instalação de um centro de aproveitamento de subprodutos da vinificação na Região Oeste*, Relatório de Actividade do Curso de Engenheiro Agrónomo, Lisboa, UTL/ISA.

Sheridan, C. M., Bauer, F. F., Burton, S., Lorenzen, L., (2005). *A critical process analysis of wine production to improve cost, quality and environmental performance*, Water Science and Technology, vol.51, n.º 1, pp 39-46.

Silva, L. M. L. R. (2003). *Caracterização dos subprodutos da vinificação*, Revista do ISPV, n.º 28, pp. 123-133.

Singh, S. K., Juwarkar, A. A., Pandey, R. A., Chakrabarti, T. (2008). *Applicability of high rate transpiration system for treatment of biologically treated distillery effluent*, Environ. Monit. Assess., 141, pp. 201-212.

Spranger-Garcia, M. I., Belchior, A. P., Leandro, M. C., (1990). *Valorização dos compostos fenólicos de origem vinícola*, Enologia, n.º 15, pp 49-62.

StatSoft, Inc. (2003). *STATISTICA (data analysis software system)*, version 6. www.statsoft.com.

Stricker, A.-E., Racault, Y. (2005) *Application of Activated sludge model No. 1 to biological treatment of pure winery effluents: case studies*, Water Science and Technology, Vol. 51, n.º 1, pp. 121-127.

Toledo, A. G., Russo, C., Sant'Anna Jr, G. L. (1997). *Efeito da carga orgânica no desempenho de um bioreactor de leito fluidizado trifásico*, Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental. Trabalhos Técnicos, Rio de Janeiro, ABES, pp 11-24.

Torrijos, M., Moletta, R. (1997) *Winery wastewater depollution by sequencing batch reactor*, Water Science and Technology, Vol. 35, n.º 1, pp. 249-257.

Torrijos, M., Moletta, R., Delgenes, J.-P. (2004). *Treatment of winery effluent in sequencing batch reactors (SBR)*, III International Specialised Conference on Sustainable Viticulture and Winery Wastes Management, Barcelona, pp. 393-396.

Walsdorff, A., Kraayenburg, M. V. (2004). *A multi-site approach towards integrating environmental management in the wine production industry*, III International Specialised Conference on Sustainable Viticulture and Winery Wastes Management, Barcelona, pp. 57-64.

9. Bibliografia *On-line*

Universidade Federal de Santa Catarina. Departamento de Engenharia Química e Engenharia dos Alimentos (2004) – Disponível em: http://www.eng.ufsc.br/labs/probio/disc_eng_bioq/trabalhos_pos2004/vinho_cerveja/process_o_vinho_tinto.html. Consulta efectuada a 6 de Novembro de 2007.

Universidade Federal de Santa Catarina. Departamento de Engenharia Química e Engenharia dos Alimentos (2004) – Disponível em: http://www.eng.ufsc.br/labs/probio/disc_eng_bioq/trabalhos_pos2004/vinho_cerveja/process_o_vinho_branco.html. Consulta efectuada a 6 de Novembro de 2007.

Infovini (2008) – Disponível em: <http://www.infovini.com/pagina.php?codPagina=23>. Consulta efectuada a 24 de Novembro de 2007.

Instituto da Vinha e do Vinho (2008) – Disponível em www.ivv.min-agricultura.pt. Consulta efectuada a 1 de Julho de 2008.

Internationale de la Vigne et du Vin (2008) – Disponível em: <http://www.oiv.int>. Consulta efectuada a 1 de Julho de 2008.

Casa Agrícola Quinta da Casa Boa (2005) – Disponível em: www.casaboa.com. Consulta efectuada a 1 de Julho de 2008.

S&N Airoflo (2006) – Disponível em: www.airoflo.com/reports/hess_paper.pdf. Consulta efectuada a 23 de Julho de 2008.

Karlsruhe Institute of Technology (2007) – Disponível em: <http://www.rz.uni-karlsruhe.de/~iba/mini.pdf>. Consulta efectuada a 23 de Julho de 2008.

Anexo I. Representação Gráfica de Thomas construída para os efluentes T_2 , T_2' e S

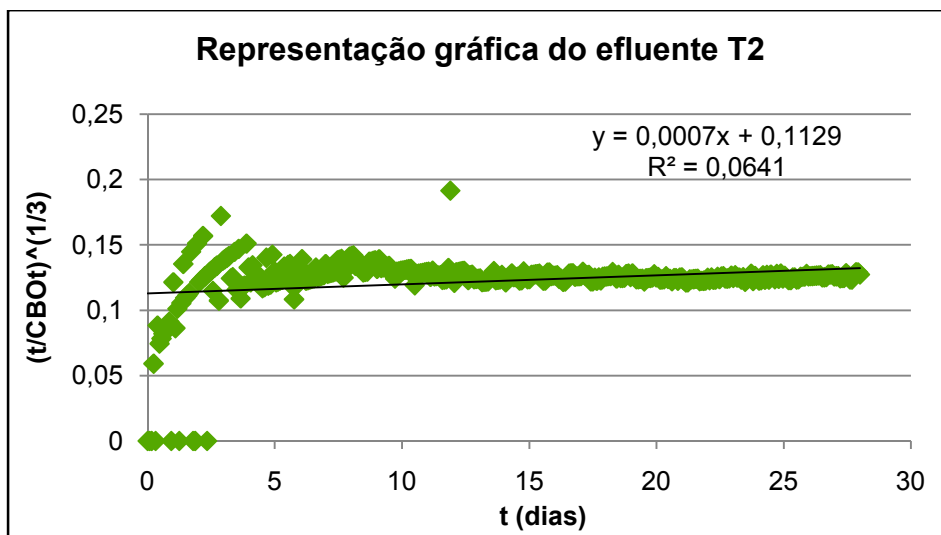


Figura I.1 – Representação gráfica de Thomas, para o efluente T₂.

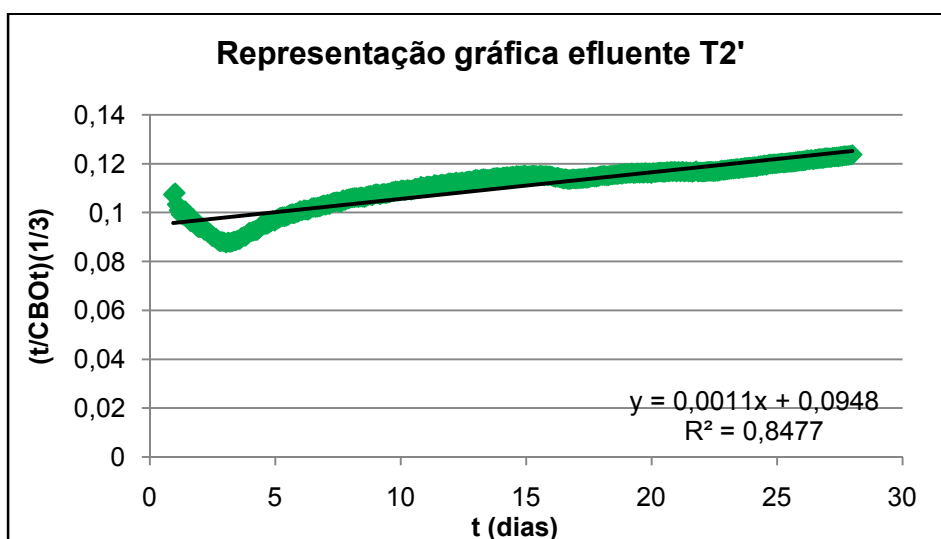


Figura I.2 – Representação gráfica de Thomas, para o efluente T₂'.

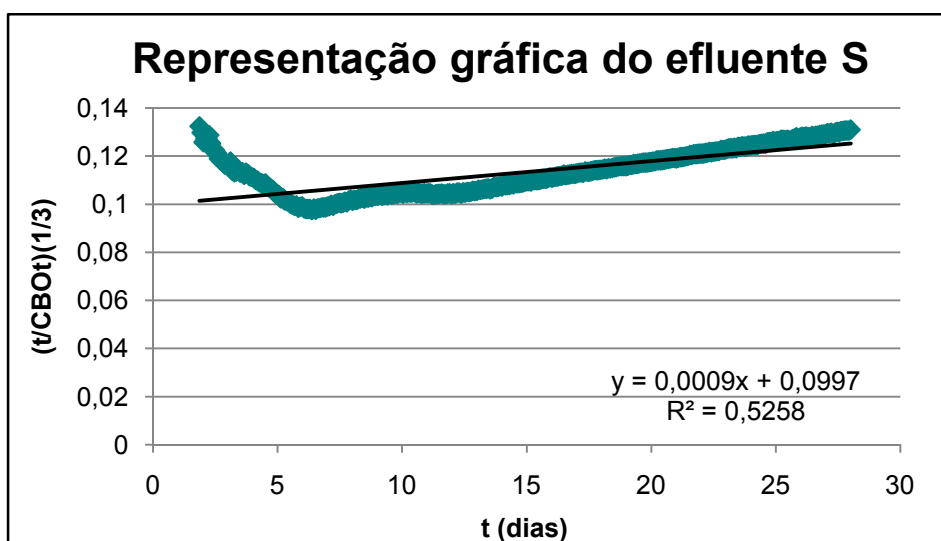


Figura I.3 – Representação gráfica de Thomas, para o efluente S.

Anexo II. Evolução das eficiências de remoção de CQO_c e de fenóis totais, ao longo de 15 dias, dos ensaios de optimização da quantidade de biomassa

Quadro II.1 – Eficiências de remoção de CQO e fenóis totais ao longo de 15 dias, a 20 °C, com efluente T_{1D}, 1 ml de biomassa A

t (dias)	CQO centrifugado (mg.L ⁻¹)	Eficiência de remoção de CQO _c (%)	Fenóis totais (mg.L ⁻¹)	Eficiência de remoção de fenóis totais (%)
0	6234		n. d.	
1	4727	24,0	8,67	
4	3909	37,2	7,29	15,9
6	3624	42,2	5,84	32,6
7	3031	51,3	3,58	58,7
8	2548	59,3	2,86	67,1
11	2374	80,9	2,28	73,7
12	1286	79,4	2,01	76,8
13	1142	81,7	1,75	79,8
14	1081	82,6	1,43	83,5
15	931	85,1	1,17	86,5

n. d. – Não foi determinado.

Quadro II.2 – Eficiência de remoção de CQO longo de 15 dias, a 20 °C, com efluente T_{2D} e diferentes volumes de biomassa A

t (dias)	Volume de Biomassa A (ml)					
	1,25		10		20	
	CQO centrif. (mg.L ⁻¹)	Ef. de remoção de CQO (%)	CQO centrif. (mg.L ⁻¹)	Ef. de remoção de CQO (%)	CQO centrif. (mg.L ⁻¹)	Ef. de remoção de CQO (%)
0	3012		3187		3431	
1	2419	19,5	2640	17,2	3211	6,4
2	1979	34,2	2327	27,2	2765	19,4
4	n. d.	n. d.	2232	37,4	2367	31,0
5	1536	49,0	1193	57,5	n. d.	n. d.
6	1007	66,5	1275	60,9	1220	64,4
7	942	68,6	1080	66,5	1563	54,4
8	869	71,1	966	70,3	1464	57,3
9	823	72,7	780	75,3	1127	67,2
12	586	80,5	512	81,8	n. d.	n. d.
13	576	80,8	507	82,0	n. d.	n. d.
14	561	81,3	733	77,8	962	71,9
15	525	82,5	780	77,7	939	72,6

Quadro II.3 – Eficiências de remoção de CQO e fenóis totais ao longo de 15 dias, a 20 °C, com efluente S e biomassa A

t (dias)	Volume de Biomassa (ml)							
	10 ml				20 ml			
	CQO centrif.	Ef. de remoção de CQO (%)	Polif.	Ef. de remoção de polif. (%)	CQO centrif.	Ef. de remoção de CQO (%)	Polif.	Ef. de remoção de polif. (%)
0	9877		17,30		9964		14,01	
1	9801	0,8	16,77	3,1	9765	2,0	13,94	0,1
2	9217	6,7	16,74	3,2	9759	2,1	12,84	8,2
3	7970	19,3	17,00	1,7	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
5	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	7762	22,1	14,93	-7,0
6	5910	40,2	14,49	16,2	6873	31,0	14,16	-1,1
7	5458	44,7	14,17	18,1	6066	39,1	21,89	-56,8
8	5139	48,0	13,42	22,5	5485	45,0	12,65	9,4
9	4617	53,2	13,03	24,7	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
12	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	3717	62,7	11,45	17,9
13	3401	65,6	16,12	6,9	3533	64,5	15,83	-13,1
14	3000	69,6	19,10	-10,4	2840	71,5	15,20	-9,0
15	2801	71,6	20,69	-19,6	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.

Anexo III. Resultados da Análise Estatística

Quadro III.1 – Efeito médio da interação efluente S x tempo do ciclo de tratamento sobre as eficiências de remoção de CQOc e de fenóis totais, para o ensaio com 10 ml de biomassa B, a 20 °C

t	Eficiência de remoção de CQOc (%)	Eficiência de remoção de Fenóis totais (%)
0		
1	8,3 a*	7,3 a
2	23,4 a	13,7 ab
3	32,8 a	0,5 a
4	19,9 a	12,3 ab
7	29,6 a	-10,9 a
8	39,7 a	-6,0 a
9	44,7 a	-0,2 a
10	46,5 a	22,1 ab
11	50,6 a	29, 5 ab
14	54,2 a	46,4 b
15	51,9 a	45,0 b

* as médias com a mesma letra para cada parâmetro, não apresentam diferenças significativas entre si para $\alpha = 0,05$

Quadro III.2 – Efeito médio da interação efluente S x tempo do ciclo de tratamento sobre as eficiências de remoção de CQOc e de fenóis totais, para o ensaio com 10 ml de biomassa B, a 25 °C

t	Eficiência de remoção de CQOc (%)	Eficiência de remoção de Fenóis totais (%)
0		
2	3,2 b*	9,6 e
3	16,5 b	21,8 e
5	82,4 a	40,5 c
6	90,4 a	55,1 ac
7	73,9 a	53,0 ac
8	93,5 a	66,3 ab
9	94,3 a	69,3 ab
12	94,4 a	78,7 b
14	94,5 a	69,9 ab
15	92,7 a	71,7 ab

* as médias com a mesma letra para cada parâmetro, não apresentam diferenças significativas entre si para $\alpha = 0,05$

Quadro III.3 – Efeito médio da interação efluente S x tempo do ciclo de tratamento sobre as eficiências de remoção de CQOc e de fenóis totais, para o ensaio com 10 ml de biomassa B, a 30 °C

t	Eficiência de remoção de CQOc (%)	Eficiência de remoção de Fenóis totais (%)
0		
1	11,4 c*	30,6 a
2	21,0 d	30,8 a
3	36,2 e	36,0 b
8	68,3 f	34,8 b
9	75,5 g	58,9 c
10	78,5 a	60,8 c
11	80,7 a	65,1 e
14	86,1 b	69,7 d
15	88,5 b	70,4 d

* as médias com a mesma letra para cada parâmetro, não apresentam diferenças significativas entre si para $\alpha = 0,05$

Quadro III.4 – Efeito médio da interação efluente S x tempo do ciclo de tratamento x temperatura sobre cada um dos parâmetros estudados

t	Temp. (°C)	pH	Conduct. ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	Temp. (°C)	CQO bruto (mg.L^{-1})	CQO _c (mg.L^{-1})	Fenóis totais (mg.L^{-1})
0	20	6,66 cde	553 a	21,0 a	14509,17 j	13985 h	12,97 ij
0	25	5,29 abc	693 a	24,1 e	14678,17 j	10751 efgh	12,99 ij
0	30	5,91 abce	646 ab	29,1 h	12585,34 hij	12203 fgh	14,47 j
1	20	5,72 abc	618 ab	21,6 bcd	13791,46 ij	12830 gh	11,98 hij
1	30	9,07 i	659 ab	29,1 h	11731,30 ghij	10810 efgh	10,04 fgghi
2	20	4,99 a	619 ab	21,7 cd	11137,61 ghij	10715 efgh	11,16 hij
2	25	5,92 abc	861 abc	24,8 ef	12904,87 hij	10412 efgh	11,75 hij
2	30	8,96 i	657 ab	29,8 hi	10681,99 ghij	9645 efgh	10,01 ghi
3	20	5,16 ab	667 a	21,0 abc	10205,66 ghij	9401 efgh	12,87 ij
3	25	7,49 dfgh	680 a	26,8 g	9581,40 fgghi	8883 efg	11,91 hij
3	30	8,86 hi	650 ab	29,4 hi	9058,71 efghi	7779 def	9,25 efgh
4	20	6,58 cde	2575 f	21,0 ab	12868,00 hij	11283 efgh	11,23 hij
5	25	7,22 def	1356 bcde	22,2 d	4173,83 abcd	1897 a	7,09 defg
6	25	8,98 i	1431 cde	25,1 f	3599,87 abd	1027 a	5,35 abcd
7	20	5,71 abc	2490 f	20,3 a	10668,49 ghij	9912 efgh	14,33 j
7	25	7,62 dfghi	1219 abcd	25,2 f	5407,45 abcdef	2781 ab	6,37 bcde
8	20	5,51 abc	2635 f	20,6 a	9123,37 efghi	8482 efg	13,66 j
8	25	8,93 i	1506 cde	24,7 ef	3364,66 ab	698 a	4,02 abcd
8	30	4,89 a	683 a	29,4 hi	4724,62 abcde	3871 abcd	9,43 fgh
9	20	6,40 bcde	3610 g	20,3 a	8353,40 cefgh	7781 def	12,95 ij
9	25	9,04 i	1521 cde	25,2 f	3318,80 ab	616 a	3,67 ab
9	30	8,26 fgghi	1496 de	29,7 hi	4140,26 abcd	2924 a	5,95 bcd
10	20	7,20 df	4130 h	20,4 a	8366,71 cdefgh	7524 def	10,03 fgghi
10	30	8,28 fgghi	1527 cde	29,8 hi	3967,14 abcd	2621 abc	5,67 abcd
11	20	7,35 dfg	4590 i	20,3 a	7987,27 bcdefgh	6959 de	9,14 efgh
11	30	8,66 ghi	1533 cde	29,9 hi	3308,42 ab	2348 ab	5,05 abcd
12	25	9,12 i	2060 ef	24,6 ef	3064,37 ab	601 a	2,55 a
14	20	8,27 fgghi	4665 hi	20,6 a	7580,47 abcdefg	6450 bcde	6,96 cdef
14	25	9,01 i	2635 f	24,6 ef	2707,86 a	589 a	3,64 abc
14	30	8,80 hi	1601 de	29,7 hi	2726,58 a	1695 a	4,38 abcd
15	20	8,26 fgghi	4695 hi	20,9 ab	7088,60 abcdeg	6766 cde	7,12 def
15	25	9,02 i	2590 f	24,8 ef	2664,96 a	786 a	3,41 ab
15	30	9,15 i	1653 de	30,2 i	2613,81 a	1411 a	4,28 abcd

* as médias com a mesma letra para cada parâmetro, não apresentam diferenças significativas entre si para $\alpha = 0,05$

Quadro III.5 – Efeito médio da interação efluente S x tempo do ciclo de tratamento x temperatura sobre as eficiências de remoção de CQO_c e de fenóis totais

t	Temperatura (°C)	Eficiência de remoção CQO _c (%)	Ef. de remoção Fenóis totais (%)
0	20		
0	25		
0	30		
1	20	8,3 abc	7,3 abc
1	30	11,4 abcd	30,6 cdef
2	20	23,4 abcdef	13,7 abcd
2	25	3,2 ab	9,6 abc
2	30	21,0 abcdef	30,8 cdef
3	20	32,8 abcdef	0,5 ab
3	25	16,5 abcde	21,8 bcde
3	30	36,2 abcdefg	36,0 defg
4	20	19,9 abcdef	12,3 abcd
5	25	82,4 jklm	40,5 efgh
6	25	90,4 m	55,1 fghij
7	20	29,6 abcdef	-10,9 a
7	25	73,9 hijklm	53,0 fghij
8	20	39,7 bcdefgh	-6,0 a
8	25	93,5 m	66,3 ij
8	30	68,3 ghijklm	34,8 def
9	20	44,7 cdefghi	-0,2 ab
9	25	94,3 m	69,3 ij
9	30	76,0 ijklm	59,6 ghij
10	20	46,5 defghij	22,4 bcde
10	30	78,5 ijklm	60,8 hij
11	20	50,6 efghijk	29,5 cdef
11	30	80,7 jklm	65,1 ij
12	25	94,4 m	78,7 j
14	20	54,2 fghijkl	46,4 efghi
14	25	94,5 m	69,9 ij
14	30	86,1 klm	69,7 ij
15	20	51,9 efghijk	45,0 efghi
15	25	92,7 m	71,7 ij
15	30	88,5 lm	70,4 ij

* as médias com a mesma letra para cada parâmetro, não apresentam diferenças significativas entre si para $\alpha = 0,05$